This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

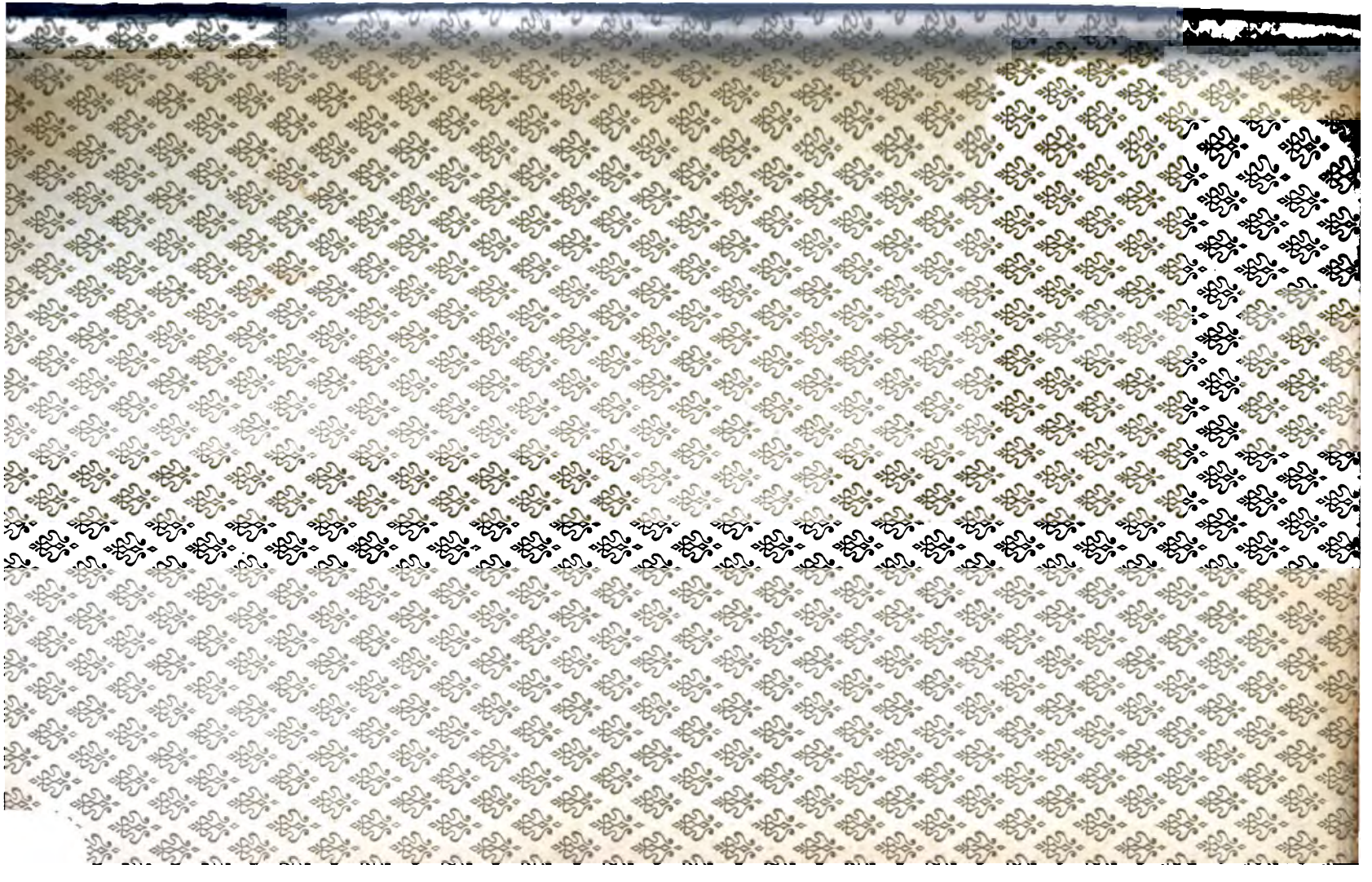
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

B 459077 DUPL

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



PHYSICS. LAB.
QC
311
.W42

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

ERSTER BAND

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

109770

VON

PROF. DR. B. WEINSTEIN

ERSTER BAND

ALLGEMEINE THERMODYNAMIK UND KINETIK

UND

THEORIE DER IDEALEN UND WIRKLICHEN GASE UND DÄMPFE

MIT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1901

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

VORWORT.

Für die ältere mechanische Wärmelehre besitzen wir das classische Werk ihres Schöpfers, Clausius, selbst und so ausgezeichnete Handbücher wie das von Zeuner, Rühlmann und Anderen. Ein vollständiges Lehrbuch der neueren Thermodynamik scheint in Deutschland noch nicht herausgegeben zu sein und, soviel ich weiss, auch noch nicht in einem anderen Lande. Was auf Grund der bahnbrechenden Untersuchungen von Villard Gibbs, welche durch Ostwald's Bearbeitung auch bei uns bekannter geworden sind, und von v. Helmholtz, Duhem, Max Planck und Anderen erschienen ist, betrifft vereinzelte Abhandlungen zum weiteren Ausbau dieser Wissenschaft, oder Werke, welche wesentlich solche Abhandlungen zusammenfassen und zu einem Ganzen auf beschränktem Gebiete verbinden, also wesentlich Specialarbeiten der betreffenden Forscher. Hierzu ist in Frankreich das trotz seiner Mängel hervorragende Werk von Duhem: **Le potentiel thermodynamique** und in Deutschland das Buch von Max Planck: **Thermodynamik** zu rechnen, letzteres durch Tiefe und Klarheit der Darstellung ausgezeichnet. Indessen würde ich es nicht unternommen haben, ein solches vollständiges Lehrbuch zu schreiben, wenn ich nicht Manches aus Eigenem hätte beibringen können, denn wer selbst bestrebt gewesen ist, bei dem Ausbau der Wissenschaft wenigstens Dienste zu leisten, entschliesst sich nur schwer, fremde Untersuchungen lediglich zusammenfassend darzustellen.

Mit den Lehren der Thermodynamik habe ich diejenigen der Kinetik der Substanzen verbunden. Hier ist nach den classischen Arbeiten eines Clausius, Maxwell, Boltzmann, O. E. Meyer wenig Neues geschaffen worden. Auch haben wir auf diesem Gebiete bereits so hervorragende zusammenfassende Werke wie das

von O. E. Meyer: **Die kinetische Theorie der Gase** und von Boltzmann: **Vorlesungen über Gastheorie.** Nicht leicht findet sich bei zwei fast den gleichen Gegenstand betreffenden Werken ein so ausserordentlicher Unterschied der Behandlungsweise wie bei diesen. Das Werk von Boltzmann ist von so eindringender Wissenschaftlichkeit und so voll origineller Gedanken und schwieriger Untersuchungen, dass man sich durch dasselbe wie durch einen gewaltigen Urwald den Weg zur Klarheit bahnen muss. Das von O. E. Meyer, insbesondere in der neuen Auflage, durchwandert man wie einen wohlgepflegten Garten.

Die Kinetik ist neuerdings ein wenig zurückgedrängt worden. Die grossartigen Erfolge der neueren Thermodynamik, insbesondere auf dem Grenzgebiete zwischen Physik und Chemie, haben ihre Bedeutung stark herabgemindert, zumal nach den ersten überraschenden Entdeckungen neue so lange schon auf sich warten lassen und mittlerweile so viel Zweifel an der Berechtigung ihrer Grundlagen und Methoden entstanden sind. Gleichwohl ist sie bei einer Behandlung der Thermodynamik nicht zu entbehren, denn schliesslich bedarf auch diese jetzt so stolze Wissenschaft gewisser Angaben, welche ihr anscheinend nur von der Kinetik geboten werden können. Dieses betrifft namentlich die sogenannten Zustandsgleichungen der Körper. Dem skeptischen Verhalten mancher Forscher gegenüber diesen aus der Kinetik abgeleiteten Zustandsgleichungen kann man nur entgegensetzen, dass in anderer Weise man bisher nur zu bedeutungslosen Interpolationsformeln gelangt ist, und dass man die grössten Erfolge jedenfalls mit den von Clausius und van der Waals auf Grund kinetischer Betrachtungen abgeleiteten Gleichungen erzielt hat.

Ich habe in diesem Buche die Thermodynamik und die Kinetik eng mit einander verknüpft, die beiden Wissenschaften sind fast durcheinandergearbeitet. So eingehend die Theorie behandelt ist, so sollte sie doch stets an die Erfahrung angeschlossen werden, darum enthält das Buch auch zahlreiche numerische Berechnungen nicht allein zur Versinnbildlichung der Theorie, sondern auch zu deren Prüfung. Insbesondere betrifft dieses die Zustandsgleichungen, auf deren kritische Untersuchung und ziffernmässige Erprobung ich die grösste Mühe verwendet habe. Hier wie kaum irgendwo in der Wissenschaft herrschen falsche Ver-

trauensseligkeit und unberechtigtes Misstrauen dicht bei einander, es schien darum nothwendig, die Geltungsbereiche für beide festzustellen. Kritik hat oft geübt werden müssen an Theorie wie an Erfahrung, doch ist nirgend unterlassen, die abweichenden Ansichten vollständig darzustellen. Seine Meinung hat der Verfasser, wie er wenigstens glaubt, nirgend bevorzugt oder in den Vordergrund gedrängt. Wissenschaft ist kein Vollendetes, sondern Werdendes, und da Niemand das gewaltige Gebiet zu überschauen vermag, muss man allen Anschauungen möglichst gerecht zu werden suchen. Der Verfasser hofft, die Nachsicht des Lesers nicht dadurch verscherzt zu haben, dass er sich selbst etwa als voreingenommen erwiesen hat.

In diesem ersten Bande sind die allgemeinen Lehren der Thermodynamik und der Zustandsgleichungen der Körper behandelt. Sodann ist die Lehre von den idealen und den wirklichen Gasen mathematisch und physikalisch zur Darstellung gebracht. Eigene Untersuchungen des Verfassers schliessen sich an den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, die Theorie der Zustandsgleichungen, das Maxwell'sche Gesetz für die Vertheilung der Geschwindigkeiten in Gasen, die Theorie der mittleren Weglänge der Molekeln in Gasen, die Theorie der Reibung und der Reibungscoëfficienten, die Maxwell'sche Theorie der Gase, das Verhalten der wirklichen Gase u. s. f. an. Es dürfte Manches in den theoretischen Betrachtungen klarer gestellt und der Erfahrung näher gebracht sein. Die Literatur habe ich, wie die Anmerkungen unter dem Text und die Angaben im Text darthun werden, so viel als möglich berücksichtigt. Sollte etwas übersehen sein, so bitte ich um Entschuldigung, das Material ist allzu massenhaft angewachsen. Auch mache ich nirgend auf Priorität für das Richtige Anspruch; es kommt in der Wissenschaft nicht darauf an, wer etwas Richtiges gefunden hat, sondern nur dass es gefunden ist.

Bei dem Lesen der Correcturen ist mir Herr Dr. Stadthagen behülflich gewesen, wofür ich nicht unterlassen will, ihm meinen Dank auszusprechen.

Zum Schluss gestatte ich mir noch folgende Bemerkung.

Der Leser wird bemerken, dass die Untersuchungen im letzten, vielleicht wichtigsten Capitel dieses Bandes, die wirklichen

Gase betreffend, nicht so befriedigend auslaufen, als wohl wünschenswerth wäre, dass sie fast mit einem non liquet in Bezug auf die Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung enden. Der Grund liegt einerseits in der Unvollkommenheit der Theorie, andererseits aber — und, wie ich glaube, überwiegend — in den Mängeln der gegenwärtig vorhandenen Angaben über das wirkliche Verhalten der Körper. Sieht man nur auf die Menge dieser Angaben, so bleibt nicht viel zu wünschen übrig, allein das Material ist nur zu einem unverhältnissmässig geringen Theil verwerthbar. Auch ganz abgesehen von den naturgemäss vorhandenen Abweichungen zwischen den Angaben der verschiedenen Forscher muss man vielfach über den Mangel eines Systems bei den experimentellen Ermittelungen klagen, namentlich aber über die Art der Veröffentlichung der Ergebnisse. Das grossartige Beispiel Regnault's, der selten unterlässt, die unmittelbaren Ergebnisse seiner Experimente mitzutheilen und jeden Umstand aufs Genaueste zu notiren, so dass man seine Angaben fast überall controliren kann, hat leider nur wenig Nachahmung gefunden. Meist bekommt man vielfach überrechnete, interpolirte und ausgeglichene Zahlenreihen oder glatt gezogene Curven. Findet man Abweichungen gegen die Theorie, so weiss man nicht, ob sie dieser Theorie oder den Beobachtungen zur Last fallen, denn eine Uebersicht über den Werth dieser Beobachtungen zu gewinnen, bemüht man sich vergebens. Man würde den betreffenden Forschern Unrecht thun, wenn man ihnen hieraus einen Vorwurf machen wollte, sie sind meist nicht in der Lage, die sehr kostspielige Veröffentlichung des gesammten Beobachtungsmateriales zu bewirken. Dazu kommt noch, dass die Ausführung der Untersuchungen selbst ausserordentliche Mittel und Zurüstungen erfordert, wie sie einzelnen Gelehrten und selbst den Universitätsinstituten nicht zur Verfügung stehen. Auch Regnault hat mit grossen Staatsmitteln gearbeitet, und doch übersteigt das, was wir von Beobachtungen über das Verhalten der Körper immer noch erwarten müssen, bei Weitem dasjenige, was wir von diesem Forscher bereits besitzen. Da auch ein grosses Maass von Selbstverleugnung dazu gehört, so weit ausschauende Untersuchungen, bei denen erhebliche qualitative Ergebnisse nicht so sehr in Aussicht stehen, zu unternehmen, und da solche Untersuchungen

auch physisch die Kräfte des Einzelnen übersteigen, wird man, angesichts der ausserordentlichen Bedeutung, ja der Nothwendigkeit der Ermittelungen für den weiteren Fortschritt der Wissenschaft, sich an die Hülfe des Staates wenden müssen, der allein die Mittel hat, sie zu organisiren und durchzuführen. Wir Deutschen sind bereits glücklicherweise in dem Besitze der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Von dieser dürfen wir die Ausfüllung der Mängel in unseren Erfahrungen über das wirkliche Verhalten der Körper, zunächst der Gase und Dämpfe, erwarten und erhoffen. Bis jetzt ist man kaum im Stande, die Theorie auch nur qualitativ mit der Erfahrung zu vergleichen.

Dieses musste ich zum Ausdruck bringen. An Mühe in der Kritik und Sicherung der Theorieen durch die Erfahrung hat es der Verfasser nicht fehlen lassen, wie der Leser hoffentlich insbesondere aus den letzten Capiteln des Buches ersehen wird, denn es war mein Hauptbestreben, ein Werk zu schreiben, welches Theorie und Erfahrung gleich sorgfältig behandelt.

Berlin, im November 1900.

Weinstein.

INHALTSVERZEICHNISS.

Erstes Capitel.

Wärme und Wärmeerscheinungen.

Seite

1. Begriff der Thermodynamik 1

2. Bewegung der Wärme, Wärmeabstufungen 1

3. Natur der Wärme:

Wärme als eine Art Fluidum 3

Wärme als Energie 4

Wärme als Bewegungsenergie der Molekeln und Atome 7

4. Wärmeäquivalent 8

5. Specifische Wärme und Temperatur:

Fühlbare Wärme und latente Wärme 9

Verschiedene specifische Wärmen 10

Temperaturscalen; absolute, thermokinetische, conventionelle . . 11

6. Absoluter Nullpunkt der Temperatur 13

7. Wärme und andere Naturerscheinungen, Definitionen . 14

Zweites Capitel.

Die Grundlagen der Wärmelehre.

8. Zwei Verfahrungsarten 16

9. Erster Hauptsatz der mechanischen Wärmelehre:

Princip der Erhaltung der Energie 17

Julius Robert Mayer's Energiegesetz 18

10. Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmelehre:

Das Carnot-Clausius'sche Princip 19

Das Planck'sche Princip, natürliche und erzwungene Vorgänge 19

Princip der Entropie 20

Entropiegesetz nach Planck 21

Gibbs' Darstellung des Entropiegesetzes 22

Seite

11. Beweis für den Clausius-Carnot'schen Satz nach Kirchhoff 22

12. Die Hauptsätze nach der kinetischen Wärmelehre:

Der erste Hauptsatz 27
Das Princip der kleinsten Wirkung und der möglichsten Erhaltung des Zustandes 29
Neue Ableitung des zweiten Hauptsatzes 31
Beweis für periodische Bewegungen 33

Drittes Capitel.

Die Zustandsgleichung der Körper, insbesondere der Gase und Flüssigkeiten.

13. Existenz einer Zustandsgleichung:

Allgemeine Zustandsgleichung 36
Theorie und Erfahrung 37
Thermodynamische Zustandsgleichung 38

14. Satz vom mittleren Virial und der mittleren lebendigen Kraft:

Der Clausius'sche Virialsatz 38
Befreiung von Willkürlichkeit 41
Beweis für periodische Bewegungen 42

15. Ableitung von Zustandsgleichungen:

Hypothesen 44
Ableitung für continuirliche Substanz 46
Ableitung bei molekularer Beschaffenheit der Substanz . . . 52
Zusammenfassung der Bezeichnungen 69
Zustandsgleichungen 71
Innere Energie 73

Viertes Capitel.

Gleichungen und Darstellungen der Thermodynamik.

16. Homogene Körper; die specifischen, latenten, Dehnungs- und Spannungswärmen:

Allgemeine Gleichungen für Wärme, Energie und Entropie . . 74
Aeussere Arbeit 76
Beziehungen zwischen den verschiedenen Wärmen (specifische u. s. f.), der Entropie und Druck, Temperatur und Volumen 77
Coëfficienten der Ausdehnung, Spannung und der Compression 80
Beziehungen zwischen den verschiedenen Wärmen und diesen Coëfficienten 81

Seite

17. **Entropie, Energie und thermodynamische Potentiale:**
Innere Energie 89
Aeussere Energie 90
Freie und gebundene Energie 90
Entropie, thermodynamische Potentiale 91

18. **Vorgänge besonderer Art (adiabatische u. s. f.):**
Adiabatische 92
Isodynamische 94
Anergische (apiestische und isometrische) 95
Isothermische 97
Isopiestische 98

19. **Erweiterung auf neue Variabele:**
Energie, Entropie und Potentiale als neue Variabeln 99
Variabele, Volumen, Entropie 99
„ Volumen, Energie 100
„ Energie, Entropie 100
„ Temperatur, Volumen 101
„ Temperatur, freie Energie 101
„ Volumen, freie Energie 102
„ Temperatur, Druck 103
„ Temperatur, Potential 103
„ Druck, Potential 103
„ freie Energie, Potential 104
Beliebige Variabele 105

20. **Graphische Darstellungen in der Thermodynamik:**
Thermodynamische Flächen 107
Thermodynamische Curven 110

21. **Zusammengesetzte Systeme:**
Darstellung nach Gibbs 115
Einführung der Bedingungsgleichungen 116
Schwerpunktsmethode 119

Fünftes Capitel.

Zustandsgleichung und Kinetik der idealen Gase.

22. **Die Zustandsgleichung der idealen Gase:**
Definition der idealen Gase 121
Boyle-Gay-Lussac'sches Gesetz 121
Absolute Temperatur 122
Molekulargewicht und Gasdichte 123
Gesetz von Avogadro 124
Molekularvolumen 126
Absoluter Druck 127
Die Gasconstante 127

23. **Ableitung des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetzes aus der kinetischen Gastheorie:**
Der Gasdruck als Stosswirkung 128
Berechnung des Druckes aus den molekularen Stössen . . . 129

Seite

Einführung der Wahrscheinlichkeitsfunction für molekulare Geschwindigkeiten 131
Allgemeine Gleichungen für die inneren Druckcomponenten . 131
Mittlere molekulare Geschwindigkeit 133

24. Vertheilung der Geschwindigkeiten in einem idealen Gase, Maxwell'sches Gesetz:

Ableitung des Wahrscheinlichkeitsgesetzes für Geschwindigkeitsdifferenzen 134
Das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz für Geschwindigkeitscomponenten und die ganzen Geschwindigkeiten 137

25. Besondere Geschwindigkeiten in Gasen. Verschiedene Formen für das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz:

Mittelwerth einer Function 142
Geschwindigkeit relativ grösster Wahrscheinlichkeit bei verschiedenen Temperaturen 143
Charakteristische und Wahrscheinlichkeitscurven 144
Geschwindigkeit grösster Wahrscheinlichkeit bei bestimmter Temperatur 145
Mittlere Geschwindigkeit 147
Wahrscheinliche Geschwindigkeit 148
Mittlere lebendige Kraft 149
Verschiedene Formen für das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz 150
Thermokinetische Definition der absoluten Temperatur . . . 151

26. Erweiterung des Maxwell'schen Gesetzes:

Gase in Bewegung 151
Gase mit Molekularkräften 155
Gase mit Atombewegung 157
Gasgemische 158
Gesetz von Avogadro 160
Gesetz der Partialdrucke, Dalton'sches Gesetz 161

27. Die mittlere Weglänge der Molekeln:

Bedeutung nach Clausius 161
Ableitung nach Clausius und Maxwell 162
Durchschnittliche Weglänge im Durchschnitt aller Weglängen 168
Durchschnittliche Weglänge einer Molekel nach O. E. Meyer 169
Verbesserung für den Molekulardurchmesser 170
Ausdehnung auf Gasgemische 172
Ausdehnung auf bewegte Gase 175
Discussion der Formeln 176
Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Weglänge 178
Mittleres Stossvirial 181

Sechstes Capitel.

Thermisches Verhalten der idealen Gase.

28. Zustandsflächen und Zustandslinien, Ausdehnung und Spannung 184

29. Specifische Wärmen, Energie, Entropie und Potentiale:

Latente Wärme der Ausdehnung und der Spannung 187

Seite

Specifische Wärme bei constantem Druck und constantem Volumen 188
Dehnungswärme und Spannungswärme 189
Die Entropie, Energie und die Potentiale 190

30. Innere Energie, specifische Wärme und Entropie der Gase:

Innere Energie als Function der Temperatur 191
Die specifischen Wärmen als Constanten 193
Formeln für die Entropie und die Potentiale 193
Gase ohne Atombewegung (einatomige Gase) 195
Grenzen für das Verhältniss der specifischen Wärmen 196

31. Gasgemische:

Molekularzahlen und Partialdrucke 197
Boyle-Gay-Lussac'sches Gesetz 199
Specifische Wärmen 199
Energie, Entropie und Potentiale 200

32. Die mechanische Definition der Entropie und die mittlere Weglänge der Molekeln:

Neue Formeln für die mittlere Weglänge, Abhängigkeit von Druck, Volumen, Temperatur, Molekulargewicht und Atomzahl 202
Mittlere Stosszahl 208

33. Thermodynamische Flächen und Linien der Gase:

Darstellung durch hyperbolisch-parabolische Kegel 210
Darstellung durch gleichseitige Hyperbeln 211

34. Thermodynamische Gleichungen der Gase, besondere Vorgänge:

Die Hauptgleichungen für verschiedene Variabelnsysteme . . 212
Adiabatische Vorgänge, Verhältniss der specifischen Wärmen 213
Isodynamische und isothermische Vorgänge 217
Isometrische Vorgänge 220
Isopiestische Vorgänge 220

35. Diffusion der Gase:

Aenderung der Entropie 223
Nichtumkehrbarkeit 224

36. Chemische Umsetzungen in Gasen:

Constitution der gasförmigen chemischen Verbindungen . . . 225
Chemisches Gleichgewicht 226
Einfluss der Massen 227
Gase ohne Condensation 228
Gase mit Condensation 232
Dissociation der Gase 232
Gesetz von Guldberg und Waage 233
Besondere Fälle 234

37. Einführung numerischer Werthe 238

Siebentes Capitel.

Bewegung, Reibung und Wärmeleitung in idealen Gasen. Maxwell's Theorie der Gase.

Seite

38. Allgemeine Gleichungen für die Bewegung der Gase:

Hypothesen 251
Theorie von G. Kirchhoff 252
Besondere Fälle, Strömung der Gase durch Röhren, Bedingungen zwischen den Reibungsconstanten für mehratomige Gase, Ausfluss aus Röhren 260

39. Maxwell's Theorie der Gase:

Grundgleichung 276
Continuitätsbedingung 281
Bewegungsgleichungen und Druckformeln 282
Die Stossglieder, Maxwell's Hypothese, Ersatz durch andere Annahmen 287
Explicite Näherungsgleichungen für die Druck- und Wärmekräfte 296
Maxwell's Satz vom Reibungs- und Leitungscoëfficienten . 298

40. Deutung und Erweiterung der Maxwell'schen Theorie:

Uebergang auf mehratomige Gase 300
Vollständigere Formeln für die Druck- und Wärmekräfte . . 303
Die thermodynamische Gleichung der gewöhnlichen Theorie ist in der Maxwell'schen Theorie keine besondere Gleichung 304
Die Maxwell'sche Theorie giebt auch für die Druckkräfte nur Differentialgleichungen, keine explicite Gleichungen . . 305
Bedeutung der Näherungsrechnungen 306
Die Maxwell'sche Theorie giebt nur einen Reibungscoëfficienten und überhaupt für jedes Problem besondere Reibungscoëfficienten 311
Verdeutlichung durch einen besonderen Fall 312

41. Kinetische Theorie der Reibung. Erfahrung über Reibungserscheinungen:

Kinetische Erklärung der Reibung 313
Verschiedene Formeln für den Reibungscoëfficienten, insbesondere nach O. E. Meyer 315
Neue Formeln für den Reibungscoëfficienten 321
Prüfung durch die Erfahrung 323

42. Mittlere Weglänge und Stosszahl der Molekeln 336

43. Kinetische Theorie der Diffusion der Gase, Theorie von Maxwell:

Der Diffusionscoëfficient 339
Die Stephan'schen Gleichungen 342
Vergleichung mit der Erfahrung 344
Maxwell's Theorie 345

44. Wärmeleitung der Gase:

Theorie von Clausius und O. E. Meyer 348
Vergleichung mit der Erfahrung 356

Achtes Capitel.

Die wirklichen Gase.

Seite

45. Abweichungen vom idealen Zustande 357

46. Zustandsgleichungen der wirklichen Gase nach van der Waals, Clausius und Anderen. Zustandsgleichungen nach dem Virialprincip:

van der Waals' Gleichung nach dem Virialprincip 366
Clausius' Gleichung als Zusammenfassung aller anderen . . 367
Gleichungen nach Rankine, Thomson-Joule, Sarrau, Battelli 368
Discussion der Zustandsgleichungen nach dem Virialprincip . 369
Die Clausius'sche Gleichung nach dem Virialprincip . . . 381

47. Die innere Energie wirklicher Gase:

Explicite Gleichung 382
Thiesen's Einwand gegen die Virialtheorie 382

48. Die Zustandsgleichung von van der Waals und Clausius im Verhältniss zur Erfahrung in Bezug auf Gase:

Numerische Berechnungen nach den Versuchen von Regnault, Andrews und Amagat über Spannung, Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit der Gase 385
Prüfung besonderer Voraussagungen dieser Gleichungen . . . 398
Die Gleichungen als Gleichungen dritten Grades für das Volumen und Zusammenfassung für den gasförmigen und flüssigen Zustand 411

49. Kritische Temperatur, kritischer Druck und kritische Dichte der Gase und Flüssigkeiten:

Der kritische Zustand der Gase und Flüssigkeiten 414
Voraussagungen der Gleichungen von van der Waals und Clausius, Berechnung der kritischen Daten aus ihnen . . 417
Battelli's Gleichung 420
Der isopiestische Ausdehnungscoëfficient im kritischen Zustande 422

50. Thermodynamik der Verdampfung und Verflüssigung:

Allgemeine Gleichungen 422
Gleichheit der Potentiale, Spannungscurve 423
Gesättigte Dämpfe 424
Die Potentialdifferenz als entscheidend für den Zustand . . . 424
Die Verdampfungswärme und die Entropiedifferenz 427
Differenz der specifischen Wärmen 428
Aenderung der freien Energie 429
Der Clapeyron'sche Satz 429
Die innere Energie 430
Explicite Gleichung für die Verdampfungswärme 431
Graphische Darstellungen 431
Beweis für die Gleichheit von Temperatur und Druck . . . 433
Satz von Clausius und Maxwell über die äussere Arbeit 434

Seite

51. Isothermische Verdampfungs- und Grenzcurven bei der Verdampfung. Bedingungen für den kritischen Zustand:

Curven für den Gas-, Verdampfungs- und Flüssigkeitszustand 435
Curven gleicher Verdampfung 435
Grenzcurve 435
Der kritische Punkt der Grenzcurve und der kritischen Isothermen 436
Bedingungen für den kritischen Zustand 438
Unsicherheit dieser Bedingungen, Verhältniss zu van der Waals' und Clausius' Gleichung 441
James Thomson's Aenderung an den Isothermen 442
Arbeit, Verdampfungswärme und Entropieänderung im kritischen Zustande 443
Die specifischen Wärmen im kritischen Zustande 444
Das Verhältniss der specifischen Wärmen 445

52. Spannung, Dichte, Verdampfungswärme und specifische Wärme der Flüssigkeiten und Dämpfe:

Regnault's, Magnus' und Anderer Versuche über Spannung verschiedener Dämpfe 447
Untersuchungen von Wroblewski über Dampfspannung . . 449
Das Dalton'sche Gesetz der Dampfspannungen 449
Dampfspannungsformeln nach Biot und Bertrand 449
Berechnung der Dampfspannung aus der Zustandsgleichung . 450
Ueberhitzte und ungesättigte Dämpfe 453
Herwig's Untersuchungen über Dampfdichte 453
Regnault's Untersuchungen über Verdampfungswärme . . 454
Trouton's Gesetz der Verdampfungswärme 455
Constanz der molekularen Entropiedifferenz 456
Specifische Wärme bei Erhaltung der Sättigung 457

53. Vollständige und reducirte Zustandsgleichung nach dem Virialprincip. Uebereinstimmende Zustände:

Die van der Waals'sche Gleichung nach dem Virialprincip als Gleichung zweiten Grades für das Volumen 459
Erfahrungen über die specifischen Wärmen der Gase 461
Die Zustandsgleichungen nach dem Virialprincip und der kritische Zustand 463
Gesetz vom idealen und kritischen Volumen 469
Die reducirte Zustandsgleichung 472
Gesetz der übereinstimmenden Zustände 474
Prüfung der Formel für die Verdampfungswärme nach dem Virialprincip 476
Untersuchung der einzelnen Glieder der Virial-Zustandsgleichung 478
Abweichung vom Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetz nach der Virial-Zustandsgleichung und der Erfahrung 480
Der Spannungscoëfficient nach der Virial-Zustandsgleichung . 482

Erstes Capitel.

Wärme und Wärmeerscheinungen.

1. Begriff der Thermodynamik.

Ehe die Thermodynamik der Gase selbst dargelegt wird, ist es nöthig, die allgemeinen Lehren dieses Abschnittes der Physik vorzuführen und auseinanderzusetzen. Es betrifft dieses die in der Thermodynamik überhaupt behandelten Vorgänge und Erscheinungen sowie die Grundlagen, welche zu ihrer zusammenfassenden mathematischen Bearbeitung erforderlich sind.

Allgemein gehören zum Wissensgebiet der Thermodynamik, wie schon der Name andeutet, alle diejenigen Vorgänge, bei welchen Wärme in irgend einer Weise mitwirkt. Dabei macht es keinen Unterschied, ob die Wärme diese Vorgänge hervorbringt, oder aus diesen Vorgängen selbst erst entspringt, es kommt nur darauf an, dass sie irgendwie an dem Vorgange betheiligt ist.

2. Bewegung der Wärme; Wärmeabstufungen.

Bei manchen Vorgängen scheint nur die Wärme als solche in Betracht zu kommen, so wenn Wärme in Körpern oder von Körper zu Körper sich bewegt. Geschieht diese Bewegung durch sichtbare oder fassbare gewöhnliche Substanz, so sagen wir „die Wärme strömt" von Ort zu Ort oder sie wird von Ort zu Ort „geleitet"; geht sie durch den anscheinend leeren Raum vor sich, so „strahlt" die Wärme wie Licht. Diese rein thermischen Vorgänge sind sehr charakteristisch und treten stets in Erscheinung, wenn Körper „verschieden warm sind". Sie können bewirken, dass ein Körper an einer und derselben Stelle ständig wärmer oder ständig kälter wird oder bald mehr, bald weniger warm ist. Immer aber streben sie dahin, vorhandene Differenzen auszugleichen, und sie gleichen sie aus, wenn diese nicht fortdauernd durch irgend welche Ursachen immer aufs Neue hervorgerufen werden. Kommt die Ausgleichung nicht zu Stande, so wird wenigstens ein Zu-

stand möglich geringster Differenz erstrebt und meist bald erreicht. Wie bald die Ausgleichung erfolgt oder dieser Zustand möglich geringster Differenz in der Wärme eintritt, hängt ausser von etwaigen fremden Einwirkungen noch von der Beschaffenheit der Körper ab, innerhalb deren oder zwischen denen die Wärme sich bewegt. Je rascher es geschieht, desto besser „leiten" die Körper. Gute Beispiele hierfür sind stabförmige Körper, deren eines Ende in eine Flamme gehalten oder einer Flamme genähert wird. Sie sind am heissesten an dem der Flamme zugekehrten, am kühlsten an dem entgegengesetzten Ende. Die Erhitzung schreitet aber vom heissen Ende zum kühlen fort, und um so rascher fort, je besser die Stäbe die Wärme leiten. Ist sie auch am abgewandten Ende niemals so gross wie an dem der Flamme zugewandten, so ist sie doch erheblich grösser bei Stäben aus Silber als bei solchen aus Glas, und ein gewisser Grad derselben tritt auch bei jenen viel rascher ein als bei diesen. Dass auch die Gestalt der Körper, die Beschaffenheit ihrer Oberfläche, die Umgebung u. s. f. mitentscheidend ist, habe ich nur hervorzuheben. Kommen hiernach auch bei diesen anscheinend rein thermischen Vorgängen die Eigenschaften der Körper selbst in Frage, so ist doch der ganze Vorgang ein solcher, der nur die Wärme betrifft; was in den Körpern geschieht, wird nicht untersucht, und in der That weiss eigentlich Niemand sicher, auf welchem Processe die „Leitung" oder „Strahlung" der Wärme beruht. Die Vorstellungen, die man hierfür entwickelt hat, und die wir noch kennen lernen werden, machen nicht den Anspruch auf alleinige Zulässigkeit. In der Theorie finden sie ihren Ausdruck in der Einführung gewisser thermischer Constanten, wie Wärmeleitungsfähigkeit, Diathermanität u. s. f. Hervorzuheben aber ist das Gesetz, dass, anscheinend völlig unabhängig von den Körpern, in denen diese thermischen Vorgänge sich abspielen, die Wärmebewegung niemals anders als von den wärmeren Stellen nach den kälteren Stellen gerichtet ist. Wärmebewegung allein von kälteren nach wärmeren Stellen kommt in der Natur, so viel wir wissen, niemals vor.

Das betrifft offenbar eine Eigenschaft der Wärme, und jeder wird bereit sein, die Richtigkeit derselben aus tausend Beispielen des alltäglichen Lebens zu erhärten. Indessen ist die Auffassung dieses Gesetzes mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Ich werde auf diese erst später eingehen können. An dieser Stelle sei nur eine hervorgehoben, die auch aus anderen Gründen zur Sprache kommen muss. Wann ist eine Stelle wärmer als eine andere? Wenn sie sich wärmer anfühlt. Aber das Unterscheidungsvermögen hierfür schwindet bald, wenn die Wärme oder die Kälte einer Stelle einen gewissen Grad überschritten hat. Allein nach dem Gefühl würden wir nur innerhalb eines sehr engen Intervalls zwischen wärmeren und kälteren Körpern unterscheiden, und so enorm empfindlich wir innerhalb gewisser Ab-

stufungen für Wärmeunterschiede sind — wie gering ist zum Beispiel für den Menschen das Intervall von der tödtlichen Kälte bis zur ebenso tödtlichen Fiebergluth — so unempfindlich sind wir für solche Unterschiede, wenn die bezeichneten Grenzen nach der einen oder anderen Richtung überschritten werden; die Wirkungen sehen und empfinden wir (in Frostbeulen, Brandwunden u. s. f.), wir können aber bald nicht mehr unterscheiden, ob sie in dem einen Falle durch eine wärmere oder kältere Stelle hervorgebracht sind als in einem anderen. Aus der Wärme allein scheint es überhaupt kaum möglich zu sein, wärmere Stellen von kälteren anders als mittelst Umkehrung des obigen Satzes zu definiren, dass nämlich eine Stelle wärmer ist als eine andere, wenn die Wärme sich von ihr zu dieser bewegt. Dann freilich hätten wir es nicht mehr mit einer Eigenschaft der Wärme zu thun, sondern lediglich mit einer Definition, die nur dadurch höheren Werth erhielte, dass wir ihrer in einem gewissen Intervall entbehren könnten, in welchem dann der Satz selbst bestehen bliebe. In solchen Fällen pflegt man in der Physik die Erfahrung ideell fortzusetzen. Man stellt sich Wesen vor, welche die Fähigkeit, die uns nur in beschränktem Umfange zukommt, ins Unbegrenzte und gleich wie wir in diesem beschränkten Umfange besitzen, und dehnt die Sätze nach beiden Richtungen hin aus. Doch sind die Betrachtungen über die Correspondenz zwischen Empfindung und Reiz, um solche handelt es sich hier offenbar, so schwierig und trotz der glänzenden Arbeiten eines Weber, Fechner, Helmholtz noch so unsicher, dass der Physiker ihnen, wenn er andere Mittel hat, um seine Angaben bestimmt zu fassen, gerne aus dem Wege geht.

3. Natur der Wärme.

Solche Mittel würden wir aus der Wärme allein entnehmen können, wenn wir wüssten, was eigentlich Wärme ist. Weil ich nicht allein von der Thermodynamik handeln will, sondern auch von der Zustandsgleichung der Gase, bei welcher eine mit der Wärme auf das engste verbundene Grösse, die Temperatur, in Frage kommt, will ich gleich hier auf diese Angelegenheit genauer eingehen. Früher hat man geglaubt, Wärme wäre eine besondere Art Flüssigkeit, die nicht wägbar und nicht fassbar ist und alle Körper zu durchdringen vermag, ein Imponderabile. Ein Körper sollte dann wärmer als ein anderer sein, wenn er mehr von dieser Flüssigkeit besitzt als dieser, und die Flüssigkeit sollte zum Theil aus ihm in diesen übergehen, wie Luft aus einem lufterfüllten in einen luftentleerten Raum übergeht, bis beide Körper gleich viel von dieser Wärmeflüssigkeit hätten, was wiederum dem Beispiele mit der Luft entspricht. So weit ist auch alles in Ordnung und für Definition und Vorstellung zweckmässig. Allein seit dem Beginne unseres Jahrhunderts lernte man mehr und

mehr Thatsachen kennen, die der Annahme, dass die Wärme ein Körper sein könnte, durchaus widersprechen. Wir vermögen absolut nicht anzugeben, wie eine wirkliche Substanz je verschwinden oder je plötzlich entstehen könnte; Wärme aber kann vollständig zum Verschwinden gebracht und wiederum von uns geschaffen werden, ohne dass wir sie im ersten Falle an anderen Stellen vorfinden oder im zweiten Falle von anderen Stellen entnehmen. Das Auskunftsmittel, das man bei der Elektricität anwendet, wo Analoges stattfindet und analoge Erklärungen zu Hülfe genommen wurden, schlägt hier fehl, weil wir nur eine Wärme kennen, während es zwei sich ausgleichende Elektricitäten giebt. Bald erkannte man, dass Wärme auch nach anderer Richtung keine Aehnlichkeit mit körperlicher Substanz hat.

Körper nämlich vermögen Arbeit zu leisten, aber bald thun sie es, bald thun sie es nicht, und bei näherer Betrachtung der Verhältnisse sieht man, dass immer noch ein Anderes dabei in Frage kommt, was mit den Körpern als solchen nicht nothwendig zusammenhängt. Man nennt dieses Andere bekanntlich die bewegende oder wirkende Kraft. Deren bedarf es noch ausserdem, wenn ein Körper Arbeit leisten soll, selbst wenn er vollkommen frei ist, diese Arbeit zu leisten. Das, was er zu leisten vermag, das hängt allerdings auch von seiner eigenen Substanzialität ab, aber auch von der bewegenden Kraft. Welche Differenzen in dieser Hinsicht vorhanden sind, kann man an der an sich so geringfügigen Gravitation und der so immensen elektrischen Kraft sehen. Körper sind zwar arbeitsfähig, sie leisten aber Arbeit nur unter äusseren Antrieben, oft auch unter inneren, wenn diese durch äussere Ursachen ausgelöst werden. Wir sprechen deshalb von der Energie der Körper, so oft diese Körper äusseren oder inneren Antrieben unterliegen, und nennen diese Energie latent, potentiell oder virtuell, wenn sie als Arbeit noch nicht in die Erscheinung getreten ist, dagegen actuell oder kinetisch, wenn die Arbeit vollzogen wird.

Körper haben also Energie, ob potentielle oder actuelle, nur unter der Einwirkung oder in Folge der Einwirkung von inneren oder äusseren Antrieben (Kräften).

Ganz anders verhält es sich mit der Wärme, hier ist von einer Arbeitsfähigkeit und von nothwendigen äusseren Antrieben zur Arbeit keine Rede. Alle Erfahrungen weisen übereinstimmend darauf hin: Wärme ist selbst Arbeit, selbst Energie. Wenn wir vorsichtig sein wollen und beachten, dass es in der Natur sehr verschiedenartige Arbeiten giebt, wie rein mechanische, elektrische, elektrolytische, magnetische, chemische u. s. f., sagen wir:

Wärme ist eine (Art) Arbeit, eine (Art) Energie und zwar stets actuelle.

Die Erkennung dieser Thatsache hat einen der gewaltigsten Fortschritte in unserer Wissenschaft und der Naturbetrachtung überhaupt bewirkt, worauf wir später noch zurückkommen werden.

Es fragt sich nun, wie viel dadurch für die Einsicht in die Natur der Wärme gewonnen ist? Je nach dem Standpunkte: alles oder wenig. Für diejenigen Naturforscher, welche in dem ganzen Weltgetriebe nichts anderes sehen als stetige Umwandlungen von Energieen in einander, enthält der Satz, die Wärme ist eine Energie, alles, was zur Erkenntniss oder Vorstellung nöthig ist. Für diejenigen dagegen, welche zwischen der Erscheinungswelt und den Erscheinungen darin unterscheiden, ist die Frage noch nicht befriedigend gelöst. Zunächst handelt es sich um den Träger der Erscheinung. In dieser Hinsicht ist zu bemerken, dass wir einstweilen noch zwischen zwei Arten von Trägern für Erscheinungen unterscheiden, den gewöhnlichen Substanzen und dem Aether. Ist der Träger der Energie „Wärme" Substanz oder Aether? Es scheint, als ob beides in Frage kommt, für strahlende Wärme sind wir nach Analogie der Lichterscheinung gewöhnt, Aether als Träger anzunehmen, für die geleitete Wärme Substanz. Es ist aber zu bemerken, dass Vorgänge im Aether selbst unseren Sinnen nicht zugänglich scheinen, dass sie für uns erst bemerkbar werden, wenn sie aus dem reinen Aether in die Körper gelangen. Dadurch ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass der Träger auch dann noch der Aether bleibt; in der That wird dieses ja beispielsweise in der Wellenlehre des Lichtes vom Träger des Lichtes angenommen. Die Substanz hat dann nur auf den Vorgang im Träger einen Einfluss oder die Substanz wird vom Träger durch den in ihm stattfindenden Vorgang in Mitleidenschaft gezogen, und dadurch kommt der Vorgang für uns zur Wahrnehmung und gewinnt es den Anschein, als ob die Substanz selbst der Träger ist. Wäre für uns ein Vorgang in reinem Aether auffassbar, so könnte hiernach für die Sinne dieser Vorgang von dem in der Substanz stattfindenden durchaus verschieden sein. Dieses wird in der That angenommen. Indessen hat gerade die Wärme einen so auffallenden Einfluss auf die Substanz selbst und ist anscheinend so innig mit Substanz verknüpft, dass man es fast als selbstverständlich behandelt, dass sie an Substanz gebunden ist, wo sie auf Substanz einwirkt und nicht an den Aether, selbst nicht in dem Falle, wo sie, wie bei der strahlenden Wärme, aus dem Aether in die Substanz gelangt. Wiewohl Beweise hierfür nicht vorhanden sind, und es vielmehr der überall erstrebenswerthen Einfachheit der Annahmen entsprechen würde, lieber den Aether allein zum Träger der Wärmeerscheinungen zu machen, hat sich dieses doch nicht als zweckmässig erwiesen. Da wir jedoch den Aether weniger und weniger zu entbehren im Stande sind, ist es wohl möglich, dass schliesslich auch die Wärmeerscheinungen auf ihn als den eigentlichen Träger werden zurückgeführt werden. Einstweilen gehen wir von dem Grundsatze aus, dass, wo

Wärme in und von Substanz wirkt, die Substanz ihr Träger ist, dass jedoch diese Substanz vermöge der Wärmeerscheinung auf den Aether wirken und in ihm einen Vorgang hervorrufen kann, der, fortgepflanzt und auf andere Substanz übertragen, dort wieder als Wärme zum Vorschein kommen kann.

Eine zweite Frage knüpft sich an die Art der Energie, welche als Wärme aufgefasst wird. Dass eine solche Frage überhaupt gestellt werden darf, hat seinen Grund darin, dass jede Energie, wie die Erfahrung gelehrt hat, in andere Energie verwandelbar ist, beispielsweise Wärme in Energie des mechanischen Druckes, in chemische Energie, elektrische u. s. f. Die Vermuthung liegt nahe, dass am Ende alle Energie überhaupt nur eine Energie ist in verschiedener Erscheinung; und eigentlich sträubt sich der Menschenverstand dagegen, anzunehmen, dass wirklich Verschiedenartiges in einander verwandelt werden kann. Zuwider läuft es dem Menschenverstande nicht, und was neuerdings einer unserer grössten Chemiker hervorgehoben hat, dass, wenn Elemente einen neuen Körper zusammensetzen, es durchaus nicht gesagt ist, dass in dem Körper die Elemente unversehrt (das heisst mit allen ihren Eigenschaften) vorhanden sind und nicht vielmehr sich eben in den Körper verwandelt haben, ist als durchaus richtig anzuerkennen. Nur hilft uns das nichts, denn die Natur wird uns dadurch nicht verständlicher, und das andere Verfahren hat wenigstens den Vortheil, eine bequeme und mnemotechnisch sehr vortheilhafte Ausdrucksweise an die Hand zu geben. Vielleicht ist es auch weniger unverständlich, wenn man annimmt, alle Energieen sind qualitativ nur von einer Art, daher für die Erscheinung, in der sie spielen, nach der Quantität und Form verschieden, und die Umwandlungen der Energieen in einander sind Umwandlungen in der Quantität und Form (was uns ganz verständlich scheint), als wenn man ganz unzusammenhängende Arten von Energieen annimmt und diese sich in einander umwandeln lässt. Vorsichtshalber ist noch Verschiedenheit der Form zugelassen neben der der Quantität; was diese Verschiedenheit aber bedeuten möchte ohne Verschiedenheit der Art, kann leicht in einem Beispiele gezeigt werden, während es in Worte schwer zu fassen ist. Alle Bewegung ist nur einer Art, denn für alle gelten genau die nämlichen Gesetze, und alle bestehen in Ortsveränderungen. Aber die Bewegung eines Pendels ist von der einer fortgeschleuderten Kugel der Form nach verschieden, ebenso die Schallbewegung von der Wellenbewegung im Meere oder von der Fallbewegung eines Körpers u. s. f. So können wir von allen Energieen der Bewegung als der Art nach gleich, aber je nachdem es die Energie einer Pendel-, Schall-, Wellen-, Fallbewegung u. s. f. ist, der Form nach verschieden sprechen, wiewohl alle denselben Ausdruck haben.

Noch eines dürfte vielleicht nicht ohne Bedeutung sein: Geht man von der Annahme verschiedenartiger Energieen aus, dann ist es eigentlich schwer zu verstehen, warum die Naturerscheinungen für uns so immens complicirt sind, wenn man nicht zugleich eine grosse Zahl solcher verschiedenartigen Energieen voraussetzt. Das hat offenbar hier seine Schwierigkeiten, dagegen nicht in der ersten Annahme, denn Quantitäten gehen stetig in einander über, und selbst verschiedene Formen thun es, und dadurch bildet sich die Vielheit ganz von selbst. Ich glaube hiernach, dass der Wunsch der Mehrzahl der Fachgenossen, die Vielartigkeit möglichst einzuschränken, durchaus berechtigt ist.

Nunmehr stellt sich die Frage so: Kann man annehmen, dass die Energie „Wärme" der Art nach mit einer der anderen bekannten Energieen identisch ist? Die Frage ist lange Zeit hindurch mit grosser Zuversicht bejahend beantwortet worden, man hat auch die Energie angegeben, mit der sie identisch sein soll, nämlich die Energie der Bewegung. Die Energie Wärme soll also Bewegungsenergie sein. Diese Annahme kann aber nur in Verbindung mit einer anderen bestehen, welche indess schon lange von Physikern und Chemikern gemacht worden ist, und in manchen Gebieten der Physik und in der Chemie fast axiomatisch behandelt wird, nämlich derjenigen, dass Körper aus einzelnen Individuen, Molekel nennt man sie, zusammengesetzt sind.

Wärme soll Bewegungsenergie dieser Molekel sein. In jedem Körper, der Wärme hat, sollen sich also die Molekel bewegen, die Energie dieser Bewegung ist die Wärme, ihr Maass das Maass der Wärme.

Es handelt sich noch um die Form der Bewegung. Die Molekel können hin- und herfliegen, fortschreitende Bewegung haben, oder schwingen, oder sich abwechselnd zusammenziehen und ausdehnen (pulsiren) oder in ihrer Masse selbst vibriren, indem sie ihrerseits aus noch kleineren Individuen zusammengesetzt sind, aus Atomen, die Bewegungen aufweisen. Die Energie welcher dieser Bewegungen kann als Wärme angesehen werden? Diese Frage lässt sich im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nicht beantworten, früher nahm man allein die fortschreitende Bewegung der Molekel als Ganzes in Anspruch. Es scheint nicht, dass das allgemein zulässig ist, doch werde ich auf diese Angelegenheit später zurückkommen. Einstweilen genügt das Vorstehende.

Mit Hülfe der Anschauung von der Wärme als Bewegungsenergie der Molekel hat man eine sogenannte kinetische Theorie der Wärme aufgebaut, und namentlich bei den Wärmevorgängen in Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten zum Theil glänzende Erfolge erzielt. Clausius, Maxwell und Boltzmann sind die genialen Forscher, denen wir fast alles in dieser Theorie Errungene zu verdanken haben. Neuerdings ist diese Theorie etwas in Miscredit gerathen; einerseits

hat man bemerkt, dass ihre Rechnungsgrundlagen stark discutabel sind, andererseits scheint sie nicht das erfüllt zu haben, was man von ihr erwartete; namentlich der Umstand, dass noch kein Versuch hat gemacht werden können, die starren Körper in diese Theorie einzubeziehen, hat ihr viel Abbruch gethan. Indess ist nicht zu vergessen, dass — aus Gründen, die der Leser noch kennen lernen wird — die Theorie ungemein complicirt ist. Es ist zum Theil sogar erstaunlich, wie man mit so schwierigen Rechnungen, wie sie diese Theorie erfordert, so viele und auffallende Ergebnisse hat erzielen können. Es kommt noch dazu, dass wir gar keinen anderen Weg sehen, hinsichtlich gewisser Fragen ohne diese Theorie zu irgend einer Aufklärung zu gelangen, und so hat dieselbe auch noch eine eminent praktische Bedeutung.

4. Wärmeäquivalent.

Wir haben bis jetzt die Wärme für sich betrachtet und gesehen, dass sie, auch abgesehen von allen Hypothesen über ihre Art, jedenfalls Energie ist. Da alle Energieen in einander umwandelbar sind, ist auch Wärme in jede andere Energie verwandelbar. Man ist übereingekommen, der Quantität nach alle Energie durch eine Energie zu messen, die man aus der Mechanik entnommen hat. Conventionell wurde hierfür früher die Energie benutzt, mit welcher ein Gewicht beim Herabfallen aus bestimmter Höhe in Folge der Schwerkraft am Boden anlangt; genauer und in bestimmten Einheiten angegeben, die Energie, welche ein Gramm beim Aufschlagen auf eine in der Höhe der allgemeinen Meeresfläche liegende Stelle unter 45° Breite hat, wenn es aus der Höhe von einem Centimeter herabfällt und durch luftleeren Raum fährt. Offenbar handelt es sich dabei um Energie in Folge der Anziehungskraft der Erde auf den Körper und des Körpers auf die Erde. In solcher Einheit kann man in der That die Energie Wärme messen. Julius Robert Mayer hat das zuerst gethan. Nimmt man nämlich diejenige Quantität Wärme, welche durch Abkühlung von 1 g Wasser von 1° C. auf 0° C. gewonnen werden kann, so hat man nahezu eben so viel Energie, als 42 500 der vorstehend angegebenen Einheiten ausmachen, also als eine Masse von 42 500 g beim Aufschlagen auf den Erdboden hat, wenn sie unter den angegebenen Umständen aus der Höhe 1 cm herabfällt oder als 1 g hat, wenn es von 425 m Höhe herabfällt (der erstere Ausdruck ist besser). Julius Robert Mayer hat diese genaue Zahl nicht ermittelt, sondern eine davon stark abweichende berechnet, aber die geniale That bestand eben darin, dass er den Weg hierzu fand. Joule hat durch sorgfältige Experimente jene Zahl wirklich bestimmt; man schmälert sein Verdienst nicht, wenn man das noch grössere J. R. Mayer's hervorhebt. Bekannt ist die Zahl als das mechanische Wärmeäquivalent.

Wissenschaftlich ist es zweckmässiger, sie in Einheiten auszudrücken, welche allgemein in der Physik Anwendung finden, also in sogenannten „absoluten Einheiten". Hierfür dienen nunmehr Centimeter, Gramm, Secunde (*cm*, *g*, *s*)[1]), und die Umrechnung nach bekannten Principien ergiebt für das mechanische Wärmeäquivalent, das mit *J* bezeichnet werden soll:

$$J = 42\,200\,000\,g\,\frac{cm^2}{s^2}.$$

Bekanntlich heisst die Wärmemenge, welche durch Abkühlung von 1 *g* Wasser von 1° C. auf 0° C. gewonnen wird, eine Gramm-Calorie (*g*-Calorie).

Eine Grammcalorie Wärme ist also 42,2 Millionen Arbeitseinheiten (Ergs).

Ebenso viel Energie ist selbstverständlich die Wärme, deren es bedarf, um 1 *g* Wasser von 0° C. auf 1° C. zu erwärmen.

Hiernach ist man stets in der Lage, Wärmemengen in absolute Einheiten, in Ergs, umzurechnen; man vergleicht sie zunächst mit der Wärme 1 *g*-Calorie und multiplicirt die Zahl mit der obigen Zahl *J*. Umgekehrt erhält man Zahlen, die in absoluten Arbeitseinheiten, in Ergs, ausgedrückt sind, in *g*-Calorien, wenn man sie durch *J* dividirt. Auf diese Weise ist es ermöglicht, Wärme mit allen anderen Energieen zu verbinden, für welche ihre Aequivalente in absoluten Arbeitseinheiten gleichfalls bekannt sind, sie also mit diesen in mathematische Formeln zusammenzustellen. Hier werden wir es nur noch mit mechanischen Energieen zu thun haben.

5. Specifische Wärme und Temperatur.

Die Wärme, Körpern mitgetheilt, macht sie wärmer, verleiht ihnen eine höhere Temperatur für das Gefühl, wie man sagt. Indessen wäre die Annahme, dass man Temperaturen wie Wärme messen kann, jedenfalls unrichtig, denn die einfachsten Erfahrungen zeigen schon, dass dieselbe Wärmemenge, verschiedenen Körpern zugeführt, ganz verschiedene Temperaturerhöhung für das Gefühl herbeiführen kann; ja bei einem und demselben Körper kann die Temperaturerhöhung verschieden ausfallen, je nach dem Zustande, in dem er sich befindet, manchmal tritt überhaupt keine Temperaturerhöhung ein, wenn man dem Körper Wärme zuführt. Wärmezufuhr, Erwärmung, ist also zunächst nicht immer gleichbedeutend mit Temperaturerhöhung, und je nach den Verhältnissen von ganz verschiedener Bedeutung. Temperaturerhöhung hängt durchaus von den Körpern selbst ab und von ihrem Zustande, und ausserdem von der Wärmezufuhr. Ist die zu-

[1]) In der Physik hat sich dafür das kürzere Symbol (*c*, *g*, *s*) eingebürgert, amtlich ist aber die Bezeichnung für Centimeter *cm*, nicht *c*.

geführte Wärme ΔQ und die Temperaturerhöhung $\Delta \vartheta$, so kann man zwar immer setzen

$$\Delta \vartheta = \alpha \Delta Q,$$

aber α ist nicht constant, sondern von Körper zu Körper und bei demselben Körper von Zustand zu Zustand verschieden, manchmal sogar 0. Man nennt das Reciproke von α, also $\frac{1}{\alpha} = c$ die specifische Wärme des Körpers in dem betreffenden Zustande. Da übrigens die Erwärmung naturgemäss um so kleiner sein muss, je grösser der durch eine bestimmte Menge Wärme zu erwärmende Körper ist, so hat die Grösse c nur eine bestimmte Bedeutung, wenn alles auf gleiche Verhältnisse, Massen oder Volumina bezogen wird. Gewöhnlich bezeichnet man diejenige Wärme, welche bei einer Massen- oder Volumeneinheit (1 g oder 1 ccm) der Substanz erforderlich ist, um ihre Temperatur um eine Einheit zu erhöhen, als die specifische Wärme des Körpers in dem betreffenden Zustande.

Aber was ist nun eine Einheit der Temperatur? Das Gefühl giebt uns, wie schon gesagt, keine Möglichkeit, Erwärmungen zu messen. Es bedarf also anderer Mittel. Diese werden durch die Thermometer geboten; aber diese wieder sind offenbar ganz willkürlich eingerichtet, wie schon aus der Thatsache hervorgeht, dass es davon drei, eigentlich sogar unzählig viele giebt. Die kinetische Theorie der Wärme geht von vornherein von der Annahme aus, dass die Temperatur eines Körpers stets in einer und derselben Weise der Bewegungsenergie der kleinsten Theilchen der Körper proportional ist. Da diese Energie aber die fühlbare Wärme selbst sein soll, die der Körper hat, so würde hiernach die Temperatur eines Körpers stets in einer und derselben Weise seinem Wärmeinhalte proportional sein. Dieser Proportionalitätsfactor wäre die absolute specifische Wärme des Körpers.

Hier scheint ein Widerspruch gegen das vorher Angegebene zu sein, da trotz Wärmezufuhr unter Umständen gar keine Temperaturerhöhung eintreten soll. Der Widerspruch ist nur scheinbar. Wir müssen schliessen, dass in diesem Falle in der That durch die Wärmezufuhr keine Erhöhung der Bewegungsenergie der Molekel bewirkt wird, also keine Vermehrung der fühlbaren Wärme. Die Wärme geht aber trotzdem, was sie ja auch nicht kann, nicht einfach verloren, sie thut nur etwas anderes, als die fühlbare Wärme des Körpers vermehren. Die Erfahrung giebt hierüber unzweideutigste Auskunft. In der That verursacht die Zufuhr von Wärme fast immer noch irgend etwas anderes als Vermehrung der Bewegungsenergie der Molekel, sie dehnt die Körper aus oder lässt sie sich zusammenziehen, sie verdampft, schmilzt, sublimirt sie, ändert ihre chemische Constitution, ihr elektrisches, magnetisches, optisches Verhalten u. s. f. Kürzer ausgedrückt, die Energie Wärme, Körpern zugeführt, erscheint in diesen

nicht immer als Energie Wärme, sondern auch in anderen Energiearten, als mechanische, chemische, elektrische, magnetische, optische Arbeit. Der Theil, der zur Vermehrung der Bewegungsenergie der Molekel dient (der fühlbaren Wärme), bewirkt Temperaturerhöhung, der andere Theil irgend etwas anderes, was mit Wärme an sich gar keine Aehnlichkeit zu haben braucht. Ganz Gleiches gilt von Wärmeentziehung, nicht alle entzogene Wärme ist der Bewegungsenergie entzogen, ein Theil stammt aus anderen Energieen, indem Zusammenziehen, Gefrieren, Condensiren u. s. f. eingetreten ist; als Temperaturerniedrigung erscheint nur der Theil, der der Energie der Molekularbewegung verloren gegangen ist. So löst sich der Widerspruch vollständig; die Gleichung

$$\text{A)}\quad \text{Temperatur} = C \times \text{Wärmeinhalt}$$

hat nur einen Sinn für die als Bewegungsenergie der Molekel vorhandene Wärme. Das ist freilich alles nur Hypothese, oder besser gesagt, es ist nichts weiter als Definition; Werth gewinnt es erst, wenn man es zu anderen Erscheinungen in Beziehung setzen kann.

Ich nenne die obige Festsetzung für die Temperatur die thermokinetische Definition; Messungen nach derselben geschehen in der thermokinetischen Temperaturscala. Später werden wir noch eine andere, eine thermodynamische Definition und eine thermodynamische Temperaturscala kennen lernen. Die gewöhnlichen Messungen der Temperatur mittelst der Thermometer geschehen gemäss einer conventionellen Definition und nach einer conventionellen Temperaturscala, so dass wir es im Ganzen mit drei Temperaturscalen zu thun haben. Bei den Gasen kann man glücklicherweise alle drei zu einander in Beziehung, wenigstens in angenähert richtige, setzen, was später zu untersuchen sein wird.

Einstweilen ist, um nicht den Begriff der Temperaturmessung ganz unentschieden zu lassen, Einiges über die conventionelle Temperaturscala zu sagen. Sie wird, wie bemerkt, den üblichen Thermometern entnommen. An jedem Thermometer werden zwei Temperaturen bestimmt benannt und mit Ziffern bezeichnet, deren Wahl natürlich willkürlich ist, so die Temperatur, welche schmelzendem Eis zukommt, mit „Eispunkt“ benannt und mit 0 am Celsius- und Réaumurthermometer, mit 32 am Fahrenheitthermometer bezeichnet, die, welche unter normalem Druck siedendes Wasser hat, mit „Siedepunkt“ benannt und mit 100 am Celsius-, mit 80 am Reaumur-, mit 212 am Fahrenheitthermometer bezeichnet. Innerhalb des Temperaturintervalls zwischen der Temperatur des schmelzenden Eises und der des unter normalem Drucke siedenden Wassers theilt man die Thermometerscala nach gleichen Stufen, am Celsiusthermometer in 100, am Reaumurthermometer in 80, am Fahrenheitthermometer in 180 Theile, und setzt diese Theilung unter 0 (bezw. 32) und über 100,

bezw. 80, bezw. 212 fort. Jeden Theil nennt man einen Temperaturgrad. So sind Körper, deren Temperatur, mit einem der beiden ersten Thermometer gemessen, 58, mit dem dritten Thermometer gemessen 90 Grad beträgt, um je 58 Temperaturgrade der betreffenden Scala wärmer als schmelzendes Eis; sie sind dann selbstverständlich verschieden warm. Die Verschiedenheit zwischen den Stufen der drei Thermometer ist, wie man sieht, rein rechnerisch; auf einen Grad des Celsiusthermometers bezogen ist ein Grad Reaumur $^5/_4$, ein Grad Fahrenheit $^5/_9$ davon. Es ist also an sich gleichgültig, mit welchem Thermometer man misst, nur muss man es angeben, um Irrthümer zu vermeiden.

Es kommt aber noch etwas anderes dazu, was nicht mehr rein rechnerisch behandelt werden kann. Misst man nämlich mit zwei Thermometern gleicher Theilung, etwa mit zwei Celsiusthermometern, so findet man für die Temperatur eines und desselben Körpers selten übereinstimmende Zahlen. Nur bei den sogenannten Fixpunkten (0^0 und 100^0 bezw. 0^0 und 80^0 bezw. 32^0 und 212^0) müssen die Thermometer (abgesehen selbstverständlich von Fabrikationsfehlern) in ihren Angaben übereinstimmen, weil diese Fixpunkte unabhängig von ihnen ermittelt sind, die Theilung dazwischen giebt aber bei verschiedenen Thermometern in der Regel verschiedene Temperaturstufen, wenn sie auch gleich viele solche Stufen enthalten. Erst können sie bei einem Thermometer grösser sein, dann kleiner, dann vielleicht wieder grösser u. s. f. als bei einem anderen. Für den ganzen Abschnitt zwischen den Fixpunkten gleichen sich die Verschiedenheiten aus, innerhalb des Abschnittes können sie nicht unbedeutend sein. Noch grössere Verschiedenheiten treten auf, wenn man nach beiden Seiten des Abschnittes hinausgeht. Das liegt an der Substanz, welche die Temperaturmessung mit unseren Thermometern ermöglicht, da selbst gleichbenannte Substanzen (z. B. zwei Stücke „Glas“) nicht immer auch gleiche physikalische Eigenschaften haben. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes hat eine grosse Zahl der mühsamsten, und sonst ungemein werthvollen Untersuchungen so erheblich geschädigt, dass sie gegenwärtig kaum Verwendung finden können. Man hat sich darum in der Wissenschaft allmählich dahin geeinigt, dass die Scala nur eines Thermometers allen thermometrischen Messungen zu Grunde zu legen sei. Für Messungen zwischen 0^0 und 100^0 ist ein solches Thermometer mit Wasserstofffüllung in dem internationalen Bureau für Maass und Gewicht im Pavillon Breteuil zu Sèvres bei Paris construirt, und wird daselbst bewahrt. Die Scala dieses Thermometers heisst die internationale Temperaturscala. Mit dieser Scala werden die anderen Scalen verglichen, und in Deutschland ist es jedem Forscher möglich, durch die beiden, für physikalische Messungen überhaupt vorhandenen Reichsbehörden, die Kaiserliche Normal-Aichungscommission in Berlin und die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Charlottenburg, Thermometer zu beziehen, deren Scalenangaben auf Angaben

dieser internationalen Scala umgerechnet sind. Die zweitgenannte Behörde giebt auch Thermometer mit beglaubigten Angaben ausserhalb des Hauptabschnittes zwischen den beiden Fixpunkten aus. Gegenwärtig kann man solche Thermometer sogar von den meisten Fabrikanten Deutschlands unmittelbar beziehen. Dadurch ist die Einheitlichkeit der Temperaturmessung nach der conventionellen Scala gewährleistet. Temperaturangaben nach einem Lufthermometer, wie solche früher sehr üblich gewesen sind, weichen von denen des internationalen Thermometers im Allgemeinen nur wenig ab.

6. Absoluter Nullpunkt der Temperatur.

An den wichtigsten Thermometerscalen ist ein Punkt, der Eispunkt, mit 0^0 bezeichnet; ich brauche dem Leser nicht zu sagen, dass das willkürlich ist und nicht etwa heisst, schmelzendes Eis hätte keine Wärme mehr, Eis kann ja noch kälter werden. Allein die Frage ist nicht unberechtigt, ob es nicht einen absoluten Nullpunkt der Temperatur giebt. Wie sich diese Frage bei der thermodynamischen Definition der Temperatur erledigt, werden wir später sehen. Bei der thermokinetischen ist sie leicht zu discutiren. Die Gleichung Temperatur $=$ C $\times$ Wärmeinhalt zeigt, dass für den absoluten Nullpunkt der Wärmeinhalt Null ist. Nun soll der Wärmeinhalt der Energie der Molekularbewegung gleich sein; also ist, thermokinetisch bestimmt, ein Körper auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur gelangt, wenn seine Molekel völlig bewegungslos geworden sind. Die Schwierigkeiten, die hieraus für die thermokinetische Definition der Temperatur entstehen, sind bedeutend, sie gelten, wie sich zeigen wird, ebenso für die thermodynamische. Wir wollen sie hier noch nicht discutiren. Eines ist klar, in der Natur kann es keinen Körper geben, dessen Temperatur absolut Null ist, denn vermöge der Eigenschaft, dass Wärme immer von selbst schon von wärmeren zu kälteren Körpern übergeht, wird ein solcher Körper, hat er überhaupt je existirt, immer nur einen Moment absolut kalt gewesen sein, denn sofort muss ihm von allen Seiten Wärme zuströmen. Anders stellt sich die Angelegenheit, wenn man fragt, ob wir nicht die Mittel besitzen, warme Körper bis zum absoluten Nullpunkt abzukühlen. Bekanntlich ist man jetzt bereits zu sehr tiefen Temperaturen gelangt, ja es fehlen — wenn es mit gewissen Rechnungen, die bald vorzuführen sind, seine Richtigkeit hat — kaum noch 40 Grad des nach Celsius getheilten Thermometers, um den absoluten Nullpunkt zu erreichen. Also sind wir dem Ziele ziemlich nahe, und es hat auch für uns Interesse, denn nach der kinetischen Theorie können wir uns kaum vorstellen, wie ein Körper, mit dem wir dieses Ziel erreicht haben, eigentlich beschaffen ist. Können wir zu diesem anscheinend so nahen Ziele gelangen? Diese Antwort wird kaum anders lauten können als Nein! Praktisch handelt es sich

darum, ob man alle Wärme, die ein Körper hat, ihm entziehen und zu etwas anderem verwenden kann; offenbar hätte man, wenn dieses gelingen sollte, von der Wärme eines Körpers den grössten überhaupt erreichbaren Effect erzielt. Ist dieses nun an sich nicht möglich oder nur uns nicht möglich? Die Ansicht eines der grössten Physiker, J. C. Maxwell's, ging anscheinend dahin, dass dieses an sich möglich, nur uns unmöglich sei. Das Beispiel, das er für einen solchen Fall gab, ein Körper, dessen Molekel einzeln von Dämonen (das heisst eigentlich von irgend welchen feinen Einrichtungen) in ihrer Bewegung aufgehalten und festgehalten werden, ist seiner Zeit viel besprochen und auch scharf kritisirt worden. Gegenwärtig aber dürfte es nicht viele Physiker geben, die nicht seiner Ansicht sind, dass es sich — wissen wir überhaupt alles von der Wärme — nur um eine Unmöglichkeit für uns, aus der Erfahrung, handelt.

7. Wärme und andere Naturerscheinungen, Definitionen.

Wie bemerkt, wandelt sich Wärme in jede andere Art Energie um und wird von jeder anderen Art Energie hervorgebracht. Die Wärme ruft in Folge dessen alle möglichen Erscheinungen hervor und wird von allen möglichen Erscheinungen hervorgerufen. Erwärmt man ein Gas, so dehnt es sich aus, kühlt man es ab, so zieht es sich zusammen; umgekehrt, comprimirt man ein Gas, so erwärmt es sich, dehnt man es aus, so kühlt es sich ab. Ist ein Gas rings von starren Wänden umschlossen, so dass es sich nicht ausdehnen kann, so steigt sein Druck gegen die Wandung, wenn Wärme zugeführt wird und fällt, wenn Wärme entzogen wird. Entsprechendes gilt in der Regel auch für Flüssigkeiten und feste Körper. Allgemein kann man sagen, Wärmezufuhr lockert das Gefüge der Körper und erhöht deren Druck gegen andere Körper, Wärmeentziehung festigt dieses Gefüge und verringert den Druck. Die Thermodynamik der Gase hat es ausser mit der Erwärmung selbst wesentlich mit diesen Erscheinungen zu thun, Temperatur, Druck und Volumen sind die drei Grössen, um die es sich in der Theorie der Gase stets handelt. Doch sind es selbstverständlich nicht die einzigen, mit denen wir uns hier zu beschäftigen haben, namentlich die kinetische Theorie der Wärme führt uns zum Studium noch vieler anderer Verhältnisse. Der Einfluss der Wärme auf die elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften ist bisher in der eigentlichen Thermodynamik nicht behandelt. Es empfiehlt sich auch, hierin Maass zu halten, weil sonst das Gebiet der Thermodynamik übermässig sich ausdehnen und fast die ganze Physik umfassen würde.

Zum Schluss dieser Vorbetrachtung sollen noch einige Bezeichnungen mitgetheilt werden, die sich als sehr bequem für die Fassung

mathematischer Formeln in Worte herausgestellt haben. Es handelt sich in der Thermodynamik um die Vorgänge in Körpern.

Die Summe von physikalischen Eigenschaften, die ein Körper in einem Moment hat (z. B. Volumen, Druck, Ruhe, Bewegung, Temperatur u. s. f.), nennen wir seinen Zustand (Tropos).

Aendert sich während irgend eines Vorganges der Zustand nicht, so ist der Vorgang für den betreffenden Körper ein isotropischer Vorgang, oder ein isotropischer Process.

Führt der Vorgang den Körper durch eine Reihe von Veränderungen seines Zustandes in den ursprünglichen Zustand zurück, so ist er ein Kreisvorgang oder Kreisprocess.

Ein Vorgang ist reversibel oder umkehrbar, wenn der Körper ihn Schritt für Schritt auch rückwärts durchlaufen kann.

Adiabatische Vorgänge sind solche, bei denen Wärme dem Körper weder zugeführt noch entzogen wird.

Aendert ein Körper während eines Vorganges seine Temperatur nicht, so ist es ein isothermischer Vorgang, ändert er sein Volumen nicht, so haben wir einen isometrischen Vorgang. Bleibt der Druck ungeändert, so handelt es sich um einen isopiestischen (auch isopyknen) Vorgang.

Weiteres minder Wichtige wird gelegentlich hervorgehoben werden.

Zweites Capitel.

Die Grundlagen der Wärmelehre.

8. Zwei Verfahrungsarten.

Unter Grundlagen einer Wissenschaft zur mathematischen Behandlung ihres Gegenstandes versteht man gewisse qualitative und quantitative Angaben, welche sich unterschiedslos auf alle Verhältnisse des Gegenstandes beziehen, oder doch wenigstens auf diejenigen, welche der Behandlung unterliegen sollen. Diese Angaben müssen selbstverständlich von einander unabhängig und so gewählt sein, dass sie auch zur beabsichtigten Behandlung hinreichen. Der Einfachheit wegen wird man auch wünschen, nur so viele Angaben benutzen zu müssen, als gerade nothwendig sind. Es stehen dann diese Angaben zu der betreffenden Lehre in einem ähnlichen Verhältnisse wie die Axiome der Geometrie zur Geometrie selbst, wenngleich sie naturgemäss in der Physik nicht etwas Selbstverständliches darstellen können.

Man kann nun so verfahren, dass man sich von der Erscheinung selbst, um deren Lehren es sich handelt, eine besondere Ansicht, Vorstellung, bildet. Die Grundlagen werden dann aus dieser Vorstellung selbst zu entnehmen sein. Oder so, dass man lediglich die Erfahrungen über die Erscheinung zu Rathe zieht und aus diesen die Grundlagen der obigen Forderung gemäss herausbildet. Beide Verfahrungsarten leiden an Unsicherheiten, die erste, weil die gewünschte Vorstellung bis zu einem gewissen Grade willkürlich und oft Geschmackssache ist, die zweite, weil man selten weiss, ob die gewählten Grundlagen wirklich der bezeichneten Forderung genügen. Indessen hat dieses für die Lehre selbst nicht übermässige Bedeutung, weil ja die Grundlagen unter allen Umständen — wenn es mit der Lehre ernst gemeint ist — so gewählt werden, dass den Thatsachen entsprochen wird. Das erstere Verfahren scheint das elegantere zu sein, es ist aber das weitaus schwierigere, da man an dieses eigentlich die Forderung streng stellen muss, dass es eine für alle Verhältnisse der Erscheinung ausreichende Theorie ermöglicht, denn genügt es für einen Fall nicht, so geräth die gewählte Vorstellung in Gefahr, ganz umgestürzt oder

zweifelhaft gemacht zu werden. In der Wärmelehre bezeichnen wir die aus dem ersten Verfahren abgeleitete Theorie als die kinetische Thermodynamik, die durch das zweite Verfahren erhaltene als die mechanische Thermodynamik. Beide Lehren sind mit grosser Sorgfalt ausgearbeitet worden, und auf dem Gebiete, mit dem wir uns hier allein beschäftigen, mit gleichem Erfolge. In sofern der Werth einer Theorie sich nach dem Umfange des von ihr umfassten Materials richtet, hat die kinetische Thermodynamik grössere Erfolge erzielt als die mechanische. Ich werde hier von beiden Theorien handeln, da ich beider bedarf, und beginne mit der leichteren, der mechanischen.

9. Erster Hauptsatz der mechanischen Wärmelehre (Princip der Erhaltung der Energie).

Darüber, dass die mechanische Wärmetheorie zum vollen Ausbau ihrer Lehren zweier Grundsätze bedarf, scheint mir nach den Auseinandersetzungen von Boltzmann und Planck gegenüber den neueren Energetikern kein Zweifel mehr obwalten zu sollen. Ich darf auch auf meine eigenen Darlegungen in meinem Buche „Physik und Chemie“ hinweisen.

Ueber den ersten Grundsatz besteht keine Meinungsverschiedenheit, er wird geliefert durch das die ganze Naturwissenschaft, soweit sie nicht psychische Vorgänge betrifft, beherrschende Julius Robert Mayer'sche Princip von der Erhaltung der Energie. Alle anscheinend noch so verschiedenartigen Energieen lassen sich auf eine Energie zurückbeziehen, durch eine Energieart messen, als welche gewöhnlich die mechanische Energie gewählt wird. Hiernach besagt jenes Princip:

Wenn irgend ein nach aussen völlig abgeschlossenes System von Substanzen irgend welche bleibende oder verschwindende Aenderungen durchmacht, so ändert sich dadurch die Summe aller in ihm vorhandenen Energieen, welche Umwandlungen diese Energieen auch erfahren mögen, nicht. Ist das System nach aussen nicht abgeschlossen, so zeigt sich seine Gesammtenergie um gerade so viel vermehrt, als die Gesammtenergie der Aussenwelt verringert ist, oder um gerade so viel verringert, als die Energie der Aussenwelt vermehrt ist.

Man hat früher vorsichtshalber Ausnahmen von diesem Principe zulassen zu sollen gemeint, die Fälle sind jedoch mehr mathematisch erdacht als naturwissenschaftlich begründet. In der Wärmelehre benutzen wir es ohne jeden Vorbehalt.

Es seien die verschiedenartigen Energieen des Systems in irgend einem Moment des Vorganges $E_1, E_2, E_3, \ldots, E_n$ die mechanischen

Aequivalente ihrer Einheiten A_1, A_2, A_3, . . ., A_n; die Gesammtenergie des Systems bezeichne ich mit E, das mechanische Aequivalent seiner Einheit mit A, so ist für ein völlig abgeschlossenes System stets während des ganzen Vorganges

$$A E = A_1 E_1 + A_2 E_2 + A_3 E_3 + \cdots + A_n E_n = Const.,$$

und wenn dabei während des Vorganges bis zum betrachteten Moment der Aussenwelt die Energie E' mit dem Aequivalent der Einheit A' verloren geht:

$$A E = A_1 E_1 + A_2 E_2 + A_3 E_3 + \cdots + A_n E_n + A' E'.$$

Die Energie eines Systems, wenn dieses ganz gegen die Aussenwelt abgeschlossen gedacht ist, nennen wir die innere Energie und bezeichnen sie, mechanisch gemessen, mit U. Energie, die aus der Aussenwelt stammt, heisst zugeführte, solche, die nach der Aussenwelt geht, verlorene; wir bezeichnen sie, gleichfalls mechanisch gemessen, mit V. Dann ist in jedem Moment

Ia) $$A E = U + V.$$

Noch in anderer Weise lässt sich das Princip aussprechen. Ist in Folge des Vorganges der Aussenwelt die Energie $A' E'$ entnommen und hat das System während des Vorganges die Energieen $A_1' E_1'$, $A_2' E_2'$, . . ., $A_k' E_k'$ gewonnen, so ist

Ib) $$A' E' = A_1' E_1' + A_2' E_2' + \cdots + A_k' E_k'.$$

Auf die Wärme angewandt ergiebt sich Folgendes. Es sei die innere Energie des Systems am Beginn des Vorganges U_1, im betrachteten Moment U, die von aussen ihm zugeführte entsprechend V_1 und V, die während des Vorganges bis zum betrachteten Moment der Aussenwelt für den Vorgang entnommene Wärmemenge Q, alles in gleichen Einheiten, beispielsweise in mechanischen Aequivalenten gemessen, so ist

Ic) $$J Q = U - U_1 + V - V_1.$$

Bezeichnet die rechte Seite für das System wirklich einen Gewinn an Energie, so ist Q positiv, also die Wärme der Aussenwelt wirklich entnommen; stellt sie jedoch für das System einen Verlust dar, so ist Q negativ, also Q an die Aussenwelt abgegeben, für diese ein Gewinn. Auf das System bezogen, sind die Zeichen also so gewählt, dass das positive Zeichen zugeführte Wärme und Energievermehrung, das negative abgeleitete Wärme und Energieverringerung darstellt.

Anwendungen dieses Principes folgen später.

10. Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie (Princip von Carnot-Clausius, Princip der Entropie).

Das Fundament für den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ist von Carnot (1824) gelegt worden. Ausgehend von

der — wie wir jetzt wissen, unrichtigen — Ansicht, dass die Wärme eine Substanz sei, welche weder geschaffen noch vernichtet werden kann, ferner, dass alle Arbeit, welche durch Wärme geleistet werde, dadurch zu Stande komme, dass die Wärme von höherer Temperatur zu niederer sinke, endlich dass es unmöglich sei, bewegende Kraft aus Nichts zu schaffen, leitete er den Satz ab: „dass die Grösse der geleisteten Arbeit zu dem gleichzeitig stattfindenden Wärmeübergang, d. h. zu der Quantität der gleichzeitig übergehenden Wärme und den Temperaturen der Körper, zwischen denen sie übergeht, in einer gewissen allgemein gültigen Beziehung stehen müsse, welche von der Natur desjenigen Stoffes, durch welchen die Arbeitsleistung und der Wärmeübergang vermittelt wird, unabhängig sei" (Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 1. Auflage, 1, 80). Das ist schon das Wesentliche des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Wir wissen jetzt, dass die Wärme Energie, nicht Stoff ist, dass hiernach ihre Arbeitsleistung nicht davon abhängig sein kann, ob sie mehr oder weniger temperirt sei. Zwei der Stützen des letztbezeichneten Satzes sind also unhaltbar. Die dritte Stütze könnte man als dem Princip der Erhaltung der Energie entnommen ansehen, sie allein reicht jedenfalls nicht aus, den wichtigen Satz zu begründen. Clausius hat deshalb nach anderen Stützen gesucht, welche an Stelle der unhaltbaren zu setzen sein würden. Er fand sie in dem Satze:

Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.

Das Schwergewicht des Satzes liegt in den Worten „von selbst", ihre Deutung hat vielen Zweifeln und Angriffen unterlegen, Clausius hat sie aber meines Erachtens völlig klargestellt. Der Uebergang der Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper soll ohne jede Nebenerscheinung, ohne anderen Vorgang stattfinden können, der aus einem kälteren in einen wärmeren aber nicht, hier soll unter allen Umständen gleichzeitig mit dem Uebergange noch etwas anderes geschehen, sei es, dass Wärme aus einem wärmeren Körper in einen kälteren übergeht oder dass Arbeit verbraucht wird u. s. f. Planck hat eine für die Wissenschaft sehr fruchtbare Unterscheidung eingeführt, nämlich die der „natürlichen" Vorgänge von den „nicht natürlichen" — wir können sie „erzwungen" nennen. — Auf natürlichen Vorgängen beruht der Uebergang der Wärme von wärmeren Körpern zu kälteren, auf nicht natürlichen das Entgegengesetzte, jene können für sich allein eintreten und verlaufen, diese nicht.

Man hat versucht, diesen Grundsatz von Clausius durch andere, welche bestimmtere Behauptungen enthalten, zu ersetzen. Ein solcher Satz ist der von Planck in den Vordergrund gestellte:

Es ist unmöglich, eine periodisch functionirende Maschine zu construiren, die weiter nichts bewirkt als

Hebung einer Last (d. h. als Leistung einer Arbeit) und Abkühlung eines Wärmereservoirs.

Bestimmter ist dieser Satz unzweifelhaft als der von Clausius, und seine Anwendung ist bequemer und leichter als die dieses Satzes. Ob er aber einleuchtender ist, möchte billig zu bezweifeln sein. Den Clausius'schen Satz wird jeder als selbstverständlich zuzugeben geneigt sein, der vorstehende Satz aber erfordert sehr tiefes Nachdenken und Ueberlegen, einfach deshalb, weil für jenen die Beispiele aus der Natur ohne weiteres vorliegen, für diesen erst durch Abstraction ermittelt werden müssen. Die Anwendung dieser beiden Grundsätze behufs Ableitung des sogenannten zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie folgt sofort. Den Satz selbst aber will ich sogleich anführen, und zwar in der ihm von Planck verliehenen Form. Er lautet:

Es existirt in der Natur eine Grösse, welche bei allen in der Natur stattfindenden Veränderungen sich immer nur in demselben Sinne ändert.

Nennen wir diese Grösse Entropie, so können wir sagen:

Alle in der Natur vorkommenden Veränderungen verlaufen so, dass die Entropie sich immer nur in demselben Sinne ändert.

Angewendet kann der Satz nur werden, wenn für diese Grösse, die Entropie, eine bestimmte mathematisch formulirbare Definition durch der Messung zugängliche Grössen gegeben wird. Dieses geht ohne weitere Hypothesen nicht. Bezeichnet Q eine während eines Abschnittes des Vorganges, den ein System durchmacht, von ihm aufgenommene Wärmemenge (positiv, wenn die Wärmemenge wirklich aufgenommen ist, negativ, wenn sie abgegeben ist), so wird die Entropieänderung des Systems während des ganzen Vorganges definirt durch

$$\Delta S = \sum \frac{Q}{\vartheta} = \int \frac{dQ}{\vartheta}.$$

Diese Gleichung wird aus dem Verhalten idealer Gase abgeleitet. Die Q oder dQ betreffen Grössen, die zwischen den Theilen des Systems spielen, die ϑ dagegen Eigenschaften der Theile des Systems selbst, und zwar gehört je ein ϑ dem Theile des Systems, welches die Wärme Q oder dQ gewinnt. Bei den idealen Gasen nun beweist man, dass ϑ diejenige Eigenschaft der Gase festsetzt, der stets proportional das Product aus Druck und Volumen bei jeder Zustandsänderung variirt, sie ist selbst proportional der im gewöhnlichen Sinne sogenannten Temperatur, und man bezeichnet sie deshalb selbst als die absolute Temperatur. Bei den anderen Körpern existirt eine solche Grösse, der das bezeichnete Product proportional sich ändert, nicht, trotzdem kann man auch hier ϑ die absolute Temperatur nennen, denn auf die Bezeichnung kommt es nicht an. In welchem Verhält-

nisse aber die Grösse zu der kinetischen Definition der Temperatur steht, ist von vornherein nicht zu sagen, und ihr Betrag kann auch in jedem Falle nur errechnet werden, da wir noch kein Mittel haben, sie zu messen.

Den Nenner in dem Ausdrucke für die Entropie der Körper nennen wir die absolute Temperatur, er misst eine bestimmte Eigenschaft der Körper. Das ist die thermodynamische Definition der Temperatur.

Der Sinn dieser Definition ist der, dass die Entropie ausser von der Wärme nur von einer Eigenschaft der Theile des Systems abhängt, die auch zur Messung der Temperatur verwendet werden kann.

Unter Zuhülfenahme des für die Entropie gegebenen Ausdrucks kann man dem Carnot-Clausius'schen Satz verschiedene Formulirungen verleihen, von denen ich einige anführe, die wesentlich von Planck herrühren.

IIa) Es ist auf keinerlei Weise möglich, die Entropie eines Systems von Körpern zu verkleinern, ohne dass in anderen Körpern Aenderungen zurückbleiben. Bleiben solche Aenderungen nicht zurück, so kann die Entropie des Systems nur gewachsen oder unverändert geblieben sein.

IIb) Jeder in der Natur stattfindende physikalische und chemische Vorgang verläuft in der Art, dass die Entropie aller dabei in Frage kommenden Substanzen vergrössert wird oder ungeändert bleibt.

IIc) Es giebt keine Möglichkeit, um die Temperatur eines Körpers bloss durch äussere Arbeit allein zu erhöhen oder zu erniedrigen.

Der letzte Ausdruck des Satzes ist von Schiller angegeben. Alle diese Sätze führen zu der mathematischen Beziehung

$$\text{IId)} \qquad \Delta S = \sum \frac{Q}{\vartheta} = \int \frac{dQ}{\vartheta} \geqq 0,$$

für jeden natürlichen stattfindenden Vorgang, also

$$\text{IIe)} \qquad \Delta S = \sum \frac{Q}{\vartheta} = \int \frac{dQ}{\vartheta} \leqq 0,$$

wenn kein Vorgang stattfinden, Gleichgewicht herrschen soll.

In etwas anderer Form hat Gibbs die thermodynamischen Verhältnisse der Betrachtung unterzogen [1]). Die Hauptsätze, die er aufstellt, sind wörtlich folgende:

IIf) Zum Gleichgewicht eines abgesonderten Gebildes ist es nothwendig und hinreichend, dass für alle möglichen

[1]) Thermodynamische Studie. Deutsch von Ostwald. Leipzig 1892.

Aenderungen in dem Zustande des Gebildes, welche seine Energie unverändert lassen, die Aenderung der Entropie Null oder negativ ist.

Dieses ist der eine Satz. Offenbar können wir die Bedingung der Constanz der Energie als selbstverständlich fortlassen, wenn das Gebilde absolut abgeschlossen ist, und dann besagt dieser Satz nichts anderes, als dass die Entropie im Gleichgewichtszustande ein Maximum schon ist, und dass, wenn Gleichgewicht nicht besteht, sondern ein natürlicher Vorgang stattfindet, dieser zu einem Zustande grösster Entropie hinführt.

Der Gleichgewichtszustand, von dem hier die Rede ist, soll natürlich stabil sein. Ferner sind „mögliche" Veränderungen wie in der Mechanik zu verstehen, also als solche, die mit den Bedingungen des Gebildes verträglich sind. Sind diese bekannt, so wird man die möglichen Veränderungen auch angeben können.

Der zweite Satz enthält einen ähnlichen Ausspruch mit Bezug auf die Energie.

IIg) Zum Gleichgewicht eines abgesonderten Gebildes ist es nothwendig und hinreichend, dass für alle möglichen Aenderungen in dem Zustande des Gebildes, bei welchen die Entropie unverändert bleibt, die Aenderung der Energie Null oder positiv ist.

Beide Sätze besagen das nämliche. Bezeichnen wir die Variation einer Grösse p unter der Annahme, dass eine andere Grösse q constant bleiben soll, durch $(\delta p)_q$, und dann die Energie eines Gebildes E, die Entropie S, so ist also die Bedingung für das Gleichgewicht

IIh) $$(\delta S)_E \leqq 0, \text{ oder}$$

IIi) $$(\delta E)_S \geqq 0.$$

Die Sätze führen zu einer Reihe von eleganten und sehr vollständigen Entwickelungen, die jedoch erst späterhin Erwähnung finden können.

Gleichfalls für die ferneren Entwickelungen müssen die von Helmholtz und Duhem eingeführten Methoden des thermodynamischen Potentials vorbehalten bleiben, da sie die eigentlichen Grundlagen nicht berühren, sondern mehr dem Rechenschema angehören.

11. Beweis für den Clausius-Carnot'schen Satz nach Kirchhoff.

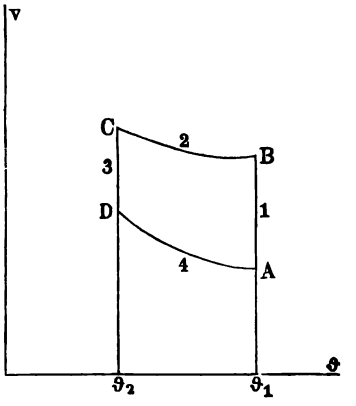
Bei dem Beweise des Clausius-Carnot'schen Satzes folge ich der von Gustav Kirchhoff in seinen Vorlesungen dargelegten Methode.

Wir denken uns einen Körper einen Kreisprocess aus vier Einzelvorgängen durchmachen. Zwei der Vorgänge, der 1. und 3., sollen

isothermisch, die beiden anderen, nämlich der 2. und 4., adiabatisch verlaufen. Den ganzen Vorgang stellen wir durch das Diagramm Fig. 1 dar, die Abscissenachse ist die Temperatur-, die Ordinatenachse die Volumenachse; AB, BC, CD, DA sind die vier Einzelvorgänge.

Im Vorgange 1 entnehmen wir einem mit dem Körper, dessen Temperatur ϑ_1 sein soll, gleichtemperirten und gleichtemperirt bleibenden Wärmereservoir R_1 eine Wärmemenge q_1, die wir dem Körper zuführen und ganz zu dessen Ausdehnung benutzen. Ist p der Druck, den der Körper bei dieser Ausdehnung vom Volumen v_1 bis zu dem v_2 zu überwinden hat, so leistet er bei der Ausdehnung die Arbeit [1])

Fig. 1.



$$a_1 = + \int_{v_1}^{v_2} p\,dv.$$

Nun denken wir uns im Vorgange 2 den Körper in eine absolut adiathermane Substanz gehüllt, und lassen ihn sich noch weiter bis zum Volumen v_3 ausdehnen, die Arbeit, die der Körper leistet, ist dann

$$a_2 = + \int_{v_2}^{v_3} p\,dv,$$

und zugleich sinkt die Temperatur zum Betrage $\vartheta_2 < \vartheta_1$. Der Vorgang 3 ist wieder isothermisch; wir verbinden den Körper mit einem ihm gleichtemperirten und gleichtemperirt bleibenden Wärmereservoir R_2 von der Temperatur ϑ_2, und drücken ihn nun bis zum Volumen v_4 zusammen, während seine Temperatur ϑ_2 constant erhalten bleibt. Die dadurch entstehende Wärmemenge sei q_2, sie geht in das kältere Reservoir R_2 über. Die vom Körper geleistete Arbeit ist

$$a_3 = - \int_{v_3}^{v_4} p\,dv.$$

Endlich im 4. Vorgange denken wir uns den Körper wie im 2. Vorgange in eine adiathermane Hülle gethan, und drücken ihn noch weiter bis zum ursprünglichen Volumen v_1 zusammen. Dabei erhöht sich seine Temperatur von ϑ_2 auf ϑ_1, die vom Körper geleistete Arbeit ist

$$a_4 = - \int_{v_4}^{v_1} p\,dv.$$

[1]) Der Beweis dafür wird später erbracht.

Der Körper ist in seinen ursprünglichen Zustand gelangt, und das Ergebniss ist: Es ist eine Arbeit:

$$a = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv + \int_{v_2}^{v_3} p\,dv - \int_{v_3}^{v_4} p\,dv - \int_{v_4}^{v_1} p\,dv,$$

gewonnen und zugleich eine Wärmemenge q_1 vom Reservoir R_1 entnommen, eine solche q_2 nach dem Reservoir R_2 übertragen und die Wärmemenge $q_1 - q_2$ verbraucht. Nach dem Princip der Erhaltung der Energie wird:

$$a = q_1 - q_2.$$

Wiederholen wir den Process n mal, so folgt:

$$n\,a = A = n\,q_1 - n\,q_2 = Q_1 - Q_2,$$

somit ist jedenfalls $Q_1 : Q_2$ von A unabhängig. Denselben Process kann man auch rückwärts vollziehen, es handelt sich also um einen umkehrbaren Kreisprocess, und dann besteht das Resultat des Processes in der Gleichung:

$$-A = Q_2 - Q_1.$$

In diesem Falle ist die Arbeit $-A$ gewonnen, die Wärme $-Q_2$ dem kälteren Reservoir entzogen, die Q_1 dem wärmeren übertragen. Denken wir uns zwei Körper, von denen der eine den einen, der andere den anderen Kreisprocess durchmacht, so ist die gesammte Arbeit $+A - A = 0$, also müssen, falls beide Processe umkehrbar sind, die beiden Q_1 und ebenso die beiden Q_2 einander gleich sein, sonst würde das kältere Reservoir Wärme verloren, das wärmere solche gewonnen haben. Hieraus folgt: Die in einem umkehrbaren Carnot'schen Kreisprocesse entzogenen und abgegebenen Wärmemengen sind von der Natur des Körpers, der diesen Process durchmacht, unabhängig und nur bestimmt durch die Temperaturen. Somit haben wir für diesen Fall:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\vartheta_1, \vartheta_2).$$

Es kann bewiesen werden, dass die rechts stehende Function $f(\vartheta_1, \vartheta_2)$ in einen Bruch zweier Functionen zerlegt werden kann, worin der Zähler nur Function von ϑ_1, der Nenner nur Function von ϑ_2 ist. Wir lassen einen Körper einen umkehrbaren Kreisprocess ausführen, bei welchem drei Wärmereservoire R_1, R_2, R_3 von den Temperaturen $\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_3$ benutzt werden. Die entzogenen und abgegebenen Wärmemengen seien durch das folgende Schema bestimmt:

$$\begin{pmatrix} R_1 & R_2 \\ Q_1 & Q_2' \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} R_2 & R_3 \\ Q_2 & Q_3' \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} R_3 & R_1 \\ Q_3 & Q_1' \end{pmatrix},$$

dann ist:

$$\frac{Q_1}{Q_2'} = f(\vartheta_1, \vartheta_2), \quad \frac{Q_2}{Q_3'} = f(\vartheta_2, \vartheta_3), \quad \frac{Q_3}{Q_1'} = f(\vartheta_3, \vartheta_1).$$

Nun setzen wir:

$$Q_2 = Q_2'$$

und nehmen an, dass in diesem Processe Arbeit weder gewonnen noch verloren wird, so dass ist:

$$Q_1 - Q_1' + Q_2 - Q_2' + Q_3 - Q_3' = 0,$$

das heisst:

$$Q_1 - Q_1' = Q_3' - Q_3.$$

Kehren wir diesen Process um, so bleibt die Gesammtarbeit immer noch Null, also muss auch

$$Q_1 = Q_1', \quad Q_3 = Q_3'$$

sein. Hieraus folgt:

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_2, \vartheta_3)}.$$

Die Function links enthält aber ϑ_3 nicht, also muss ϑ_3 auch rechts herausfallen, und es wird

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\varphi(\vartheta_1)}{\varphi(\vartheta_2)}$$

oder, indem wir festsetzen, dass $\varphi(\vartheta)$ selbst zur Messung der Temperatur dienen soll, und es nun durch ϑ bezeichnen:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}, \quad \text{oder} \quad \frac{Q_1}{\vartheta_1} - \frac{Q_2}{\vartheta_2} = 0.$$

Rechnen wir vom Körper abgegebene Wärmen als negative, von ihm gewonnene als positive, so wird

$$\frac{Q_1}{\vartheta_1} + \frac{Q_2}{\vartheta_2} = 0,$$

wo jetzt Q allgemein die vom Körper im Process gewonnene Wärme ist.

Thermodynamisch ist also die absolute Temperatur durch die obige Gleichung definirt. Hierauf komme ich später zurück, wo es sich überhaupt um Mittel zur Messung der absoluten Temperatur handelt. Einstweilen haben wir die Gleichung auf beliebige Processe auszudehnen.

Wir lassen einen Körper irgend einen Process durchmachen, bei welchem er mit Wärmereservoiren $R_1, R_2, \ldots, R_n$ in Berührung kommt, deren jedes ihm im Moment der Berührung gleichtemperirt ist und gleichtemperirt bleibt. Die Temperaturen der Reservoire (also die des Körpers im Moment der Berührung) seien

$$\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_3 > \ldots > \vartheta_n,$$

die von den Reservoiren abgegebenen Wärmemengen (negativ, wenn die Reservoire die Wärmemengen erhalten):

$$Q_1, Q_2, Q_3, \ldots, Q_n.$$

Nun führen wir einen zweiten Körper ein, der in umkehrbaren Processen immer zwischen je zweien der Reservoire gemäss folgendem Schema

$$\binom{R_1\ R_2}{q_1\ q_2'},\ \binom{R_2\ R_3}{q_2\ q_3'},\ \ldots,\ \binom{R_{n-1}\ R_n}{q_{n-1}\ q_n'}$$

und so arbeitet, dass die Reservoire $R_2, R_3, \ldots, R_{n-1}$ dabei so viel Wärme erhalten, als sie im Process des ersten Körpers verloren haben, so dass also diese Reservoire weder Gewinn noch Verlust an Wärme haben, und indem zugleich die Arbeitsleistung des ersten Körpers durch Arbeitsverbrauch des zweiten aufgehoben wird. Es ist dann zunächst

$$\begin{aligned}
&\frac{q_1}{\vartheta_1} + \frac{q_2'}{\vartheta_2} = 0,\\
&\frac{q_2}{\vartheta_2} + \frac{q_3'}{\vartheta_3} = 0, \quad Q_2 = q_2' + q_2,\\
&\frac{q_3}{\vartheta_3} + \frac{q_4'}{\vartheta_4} = 0, \quad Q_3 = q_3' + q_3,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\frac{q_{n-1}}{\vartheta_{n-1}} + \frac{q_n'}{\vartheta_n} = 0, \quad Q_{n-1} = q_{n-1}' + q_{n-1},
\end{aligned}$$

und ausserdem muss

$$Q_1 + Q_n = q_1 + q_n'$$

sein.

Nun haben wir durch Addition des Gleichungssystems links

$$\frac{q_1}{\vartheta_1} + \frac{q_2 + q_2'}{\vartheta_2} + \frac{q_3 + q_3'}{\vartheta_3} + \cdots + \frac{q_{n-1} + q_{n-1}'}{\vartheta_{n-1}} + \frac{q_n'}{\vartheta_n} = 0,$$

also wegen des Gleichungssystems rechts

$$\frac{q_1}{\vartheta_1} + \frac{Q_2}{\vartheta_2} + \frac{Q_3}{\vartheta_3} + \cdots + \frac{Q_{n-1}}{\vartheta_{n-1}} + \frac{q_n'}{\vartheta_n} = 0,$$

und nach Addition und Subtraction von $\frac{Q_1}{\vartheta_1} + \frac{Q_n}{\vartheta_n}$

$$\frac{Q_1}{\vartheta_1} + \frac{Q_2}{\vartheta_2} + \frac{Q_3}{\vartheta_3} + \cdots + \frac{Q_n}{\vartheta_n} = \frac{Q_1 - q_1}{\vartheta_1} + \frac{Q_n - q_n'}{\vartheta_n},$$

d. h. wegen $Q_1 - q_1 = -(Q_n - q_n')$

$$\sum_{k=1}^{k=n} \frac{Q_k}{\vartheta_k} = (Q_1 - q_1)\left(\frac{1}{\vartheta_1} - \frac{1}{\vartheta_n}\right).$$

Arbeit ist nicht geleistet, die Wärmereservoire $R_2, R_3, \ldots, R_{n-1}$, sind unverändert geblieben, der ganze Erfolg besteht also nur darin, dass dem Reservoir R_1 die Wärme $Q_1 - q_1$, demjenigen R_n die $Q_n - q_n'$

entnommen ist. Wäre nun $Q_1 - q_1$ negativ, so würde das bei unseren Festsetzungen bedeuten, dass die beiden Körper an das Reservoir R_1 Wärme abgegeben haben, alsdann müsste das kältere Reservoir R_n Wärme verloren haben, und zwar so viel, als das wärmere gewonnen hat. Dieses ist aber nach dem Clausius'schen Satze, dass Wärme von einem kälteren zu einem wärmeren Körper in einem Processe wie der obige nicht übergeht, unmöglich, also muss $Q_1 - q_1$ positiv sein, der zweite Factor aber ist negativ, weil $\vartheta_1 > \vartheta_n$ sein sollte, somit haben wir

$$\sum \frac{Q}{\vartheta} \leqq 0.$$

Die Wärmemengen sind hier positiv gerechnet, wenn Körper sie aufnehmen, Wärmequellen also sie abgeben. Auf unendlich kleine Processe übertragen, giebt die obige Beziehung

$$\int \frac{dQ}{\vartheta} \leqq 0$$

aber den Carnot-Clausius'schen Satz für Gleichgewicht, welches ja hier eingetreten ist, da durch den Vorgang nichts erfolgt ist.

12. Die Hauptsätze nach der kinetischen Wärmelehre.

Der kinetischen Wärmelehre zufolge ist die Wärme die kinetische Energie der Molekularbewegung. Die Grundsätze der Mechanik fänden hiernach ohne weiteres Anwendung auf die Wärmelehre. Der erste dieser Grundsätze ist wieder das Princip der Erhaltung der Gesammtenergie. Ist Θ die kinetische Energie der Molekularbewegung [1]), Φ die Energie der innerhalb des Systems wirkenden Kräfte, so haben wir, so lange keine Einwirkungen von aussen stattfinden:

$$\Theta + \Phi = Const. = C.$$

Findet eine solche Einwirkung statt, etwa durch ein zweites System, dessen entsprechende ursprüngliche Energieen Θ' und Φ' sind, so gilt die obige Gleichung nicht mehr, wohl aber ist, wenn jetzt die verschiedenen Energieantheile für einen anderen Moment des Vorganges durch Θ_1, Φ_1, Θ_1', Φ_1', bezeichnet werden:

$$\Theta + \Phi + \Theta' + \Phi' = C + C',$$
$$\Theta_1 + \Phi_1 + \Theta_1' + \Phi_1' = C + C'.$$

Nun sei die Zunahme der Bewegungsenergie des ersten Systems während des Vorganges $\delta\Theta$ und die der Kraftenergie $\delta\Phi$, ferner die Zunahme der Energie des zweiten Systems $-\delta A'E'$, so haben wir

$$\Theta + \Phi + \delta\Theta + \delta\Phi + \Theta' + \Phi' - \delta A'E' = C + C',$$

[1]) Ich spreche hier von der Wärme als der Energie der Molekularbewegung, es bleibt aber alles ungeändert, wenn man auch die Atombewegung zuzieht.

also wird

$$\delta A' E' = \delta \Theta + \delta \Phi,$$

das ist aber, wenn auch in anderen Symbolen, genau derselbe Satz wie der unter Ic) angegebene.

Den zweiten Grundsatz der kinetischen Wärmelehre aus der Annahme über die Natur der Bewegung, deren Energie die Wärme proportional sein soll, streng abzuleiten, scheint sehr schwer. Der zuerst aus der Mechanik gegebene und einfachste Beweis für diesen zweiten Grundsatz rührt von Szily[1]) her. Er geht von dem Hamilton'schen Princip aus. Die Unsicherheiten, die ihm anhaften, hat Clausius discutirt, er leidet meines Erachtens noch an einer anderen Unsicherheit. Bei der Ausführung der Variationen wird nämlich die Umlaufszeit der Molekel nicht berücksichtigt, und dieses scheint mir ganz unzulässig. Clausius[2]) hat einen davon abweichenden Beweis gegeben, er leitet erst den Satz ab:

„Die Arbeit, welche die Wärme bei einer Anordnungsänderung eines Körpers thun kann, ist der absoluten Temperatur proportional."

Bezeichnet nämlich i die Umlaufsdauer einer Molekel, so beweist er, dass die in Frage kommende Arbeit $\delta \mathfrak{L}$ gleich gesetzt werden kann

$$\text{IIIa)} \qquad \delta \mathfrak{L} = \overline{T} \delta \left[\Sigma \, c \, log\, nat \, (\overline{T} i^2) \right],$$

woselbst $\overline{T}$ die mittlere lebendige Kraft ist und später der absoluten Temperatur proportional gesetzt wird, c eine Constante bedeutet und die Summe sich über alle Molekel erstreckt. Der Satz wäre an sich von der höchsten Bedeutung, wenn man nur nachweisen könnte, dass der von Clausius als Disgregation bezeichneten Grösse $\Sigma \, c \, log\, nat \, (\overline{T} i^2)$ nothwendig eine besondere physikalische Bedeutung zukommt. So lange das nicht der Fall ist, hat er offenbar mehr zufällige Bedeutung, denn schreibt man ihn in der Form

$$\text{IIIb)} \qquad \delta \mathfrak{L} = \Sigma c \frac{\delta (\overline{T} i^2)}{i^2},$$

so ist die Proportionalität mit der Temperatur verschwunden, es tritt an deren Stelle die Proportionalität mit dem Reciproken des Quadrats der Umlaufszeit, einer Grösse, die ohnehin nicht leicht zu definiren ist, da von wirklichen geschlossenen Bahnen nur in den seltensten Fällen wird gesprochen werden können. Nur bei rein periodischen Bewegungen ist $1/i^2$ proportional der mittleren lebendigen Kraft und gewinnt obiger Satz wieder seine Bedeutung, wenngleich dabei als neues Moment das Quadrat der Amplitude der Schwingungen eingreift. Indessen sind das mehr Schwierigkeiten des Verständnisses, der Inter-

[1]) Pogg. Ann. **145**, 295 ff.
[2]) Ibid. **141**, 124 und **142**, 433 ff.

pretirung, des Satzes. Fasst man die Gleichung, die ihn analytisch zum Ausdruck bringt, lediglich als mathematische Formel auf, so wird sich gegen ihre Ableitung nicht viel einwenden lassen, doch ist diese Ableitung in ihren Einzelheiten schwer zu verfolgen und zu beurtheilen. Den Ausgangspunkt bildet das D'Alembert'sche Princip. Nun ist dieses Princip für sich schon nicht leicht zu durchschauen. Die Verbindung von momentan Thatsächlichem (die Beschleunigung und die Kräfte) mit nur Möglichem (die sogenannten virtuellen Verrückungen), oder gar Zukünftigem widerstrebt dem Verständniss ausserordentlich, und noch übler ist es um dieses Princip bestellt, wenn man aus ihm den Satz der Erhaltung der lebendigen Kraft abzuleiten versucht. Es geschieht dieses zwar in den Lehrbüchern über Mechanik anstandslos, aber wer die einzelnen Schritte der Rechnung sorgfältig verfolgt und sich dabei die physikalische Bedeutung der Grössen und Operationen klar vor Augen hält, stockt fast bei jedem Schritt der Rechnung und kann zuletzt der Ableitung doch nur eine angenäherte Bedeutung beimessen. Darauf einzugehen, ist hier nicht der Ort, doch halte ich die Schwierigkeiten, die der D'Alembert'sche Satz der physikalischen Interpretation bietet, für so gross, dass es mir besser scheint, die Mechanik auf den anderen bekannten Grundlagen aufzubauen und den D'Alembert'schen Satz mehr als bequemes Mittel für schematisches Verfahren bei mathematischen Rechnungen zu behandeln, etwa — wenn auch selbstverständlich nicht in gleichem Grade formal — wie man in der Mathematik Formeln mit complexen Grössen aufstellt und anstandslos benutzt.

Gegenwärtig scheint ja ziemlich allgemein anerkannt zu sein, dass die sichersten und verständlichsten Grundlagen für die Mechanik das Princip der Erhaltung der Energie und das der kleinsten Wirkung bieten. Ob man letzteres aus ersterem mit ableiten kann, oder ob das nicht möglich ist, worüber zwischen Energetikern und Nichtenergetikern gestritten wird, darauf soll hier nicht eingegangen werden. Verfasser ist der Ansicht, dass beide Principe durchaus unabhängig von einander sind. Doch kommt es für das Folgende darauf nicht an, nur die Richtigkeit dieser Principe muss anerkannt und ihre Bedeutung durchschaut sein. Es ist, wie Helmholtz in seiner Abhandlung „Ueber die physikalische Bedeutung des Principes der kleinsten Wirkung" hervorgehoben hat [1]), insbesondere das Princip der kleinsten Wirkung eine Art Beharrungsprincip und besagt, dass bei allen Bewegungen die Körper den Kräften nur so viel nachgeben, als sie unter den besonderen Umständen thun müssen. Es ist ein Princip der möglichsten Erhaltung des Zustandes innerhalb des Systems, welches in Frage kommt und in welchem die Gesammtenergie genau erhalten bleibt. Man kann diesem Princip in diesem Sinne eine sehr viel um-

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen CXX.

fassendere Bedeutung verleihen, als die Mechanik für sich fordern würde. Es giebt auch eine Menge von Beispielen zur Erläuterung desselben, sie laufen alle darauf hinaus, dass, sobald in der Natur ein Zustand geändert wird, sofort Erscheinungen auftreten, welche der Aenderung widerstreben und sie möglichst rückgängig machen. Wird einem Körper Wärme zugeführt, so ändert sich sein Zustand zum Beispiel darin, dass er sich ausdehnt; aber sobald er sich ausdehnt, kühlt er sich ab, dadurch entsteht eine Tendenz zur Zusammenziehung, und er dehnt sich jedenfalls nicht so aus, als wenn die Abkühlung nicht einträte. Gleiches gilt, wenn der Zustand eines Körpers dadurch geändert wird, dass man ihn comprimirt. Dabei erwärmt er sich und die Erwärmung strebt, ihn wieder auszudehnen, und der Körper wird bei gegebener Kraftanwendung nicht so weit comprimirt, als es ohne diese Erwärmung der Fall sein würde. Nähert man zwei elektrische Ströme einander, so treten nach dem Lenz'schen Gesetz in ihnen Inductionsströme auf, welche sie wieder zu entfernen streben; das Umgekehrte findet statt, wenn man die Ströme von einander entfernt. Solche Beispiele kann man in sehr grosser Zahl und fast aus jedem Gebiete der Physik anführen. Es giebt aber auch Fälle, in denen dieses Princip anscheinend keine Anwendung erfährt; so wenn nur Anziehungen oder nur Abstossungen bestehen, dann findet unaufhaltsam sich beschleunigende oder verzögernde Bewegung statt, also wachsende Zustandsänderung. Hier handelt es sich, wie leicht zu erkennen, um Zustände, die labil sind, also nicht natürlich. Für natürliche, stabile Zustände wird man schon von vornherein geneigt sein, möglichste Erhaltung anzunehmen. Dabei kann der Zustand eines Körpers durchaus starken Veränderungen unterliegen, die möglichste Erhaltung bezieht sich, wie die vollständige Erhaltung der Energie, auf das ganze System, innerhalb dessen die Veränderungen vor sich gehen, und sie bezieht sich auf jeden Moment des Vorganges. Das System macht gar keine anderen Veränderungen durch als solche, wodurch sein Zustand in jedem Moment nur eben so viel geändert wird, als unumgänglich. Ich glaube, dass dieses Princip der möglichsten Erhaltung des natürlichen Zustandes fast ebenso allgemein gilt und fast ebenso fruchtbar ist, wie das der genauen Erhaltung der Energie. Also auch abgesehen von der besonderen Ansicht über die Natur der Wärme wird man geneigt sein, wo es sich um stabile Zustände handelt, dies Princip auf die Wärmeerscheinungen auszudehnen, à fortiori also, wenn man die Wärme aus Bewegungsvorgängen erklärt.

Nun besteht dieses Princip der kleinsten Wirkung in der Mechanik darin, „dass für jede zwischen zwei Zuständen ausgeführte natürliche Bewegung die lebendige Kraft während des ganzen Ueberganges einen Grenzwerth darstellt, also beispielsweise (für stabile Bewegungen) stets kleiner ist als für jeden anderen Uebergang von dem einen Zustande zu dem

anderen, während zugleich die Gesammtenergie des Systems und aller auf dasselbe wirkenden Kräfte und Systeme durchaus erhalten bleibt". Bezeichnen wir mit t_0 den Moment des einen, mit t_1 den des anderen Zustandes, so soll also $\int_{t_0}^{t_1} T\,dt$, woselbst T die lebendige Kraft ist, ein Grenzwerth sein, während zugleich die Gesammtenergie, E, constant bleibt. Nach der Theorie der Variation ist hiernach, falls C den constanten Betrag der Gesammtenergie darstellt, und λ eine von T und E unabhängige, sonst beliebig variable Grösse bedeutet:

$$\text{IV)} \qquad \delta \int_{t_0}^{t_1} [T + \lambda (E - C)]\,dt = 0.$$

Setzen wir das Zeitintervall $t_1 - t_0 = i$, und bezeichnen den Mittelwerth von T während des Intervalls i mit $\overline{T}$, also:

$$\text{V)} \qquad \overline{T} = \frac{1}{i} \int_{t_0}^{t_1} T\,dt,$$

so wird, weil E constant ist:

$$\delta (i\overline{T}) + (\delta E) \int_{t_0}^{t_1} \lambda\,dt + (E - C) \int_{t_0}^{t_1} \delta (\lambda\,dt) = 0.$$

Das letzte Glied ist gleich Null wegen $E - C = 0$. Setzen wir noch:

$$\frac{1}{i} \int_{t_0}^{t_1} \lambda\,dt = -\mu,$$

woselbst $-\mu$ also den Mittelwerth von λ im Zeitintervall $t_1 - t_0$ angiebt, so haben wir hiernach:

$$\delta (i\overline{T}) = i\mu\,\delta E,$$

also

$$\delta E = \frac{\delta (i\overline{T})}{i\mu} = \frac{\overline{T}.\delta [log (\overline{T} i)]}{\mu},$$

oder

$$\text{VI}_1) \qquad \frac{\delta E}{\overline{T}} = \nu\,\delta [log (\overline{T} i)]; \quad \nu = \frac{1}{\mu}.$$

Ob man t selbst als Zeit betrachtet, oder, wie es von Helmholtz gelegentlich der Ableitung der Bewegungsgleichungen aus dem Princip der kleinsten Wirkung geschieht[1]), als Function der Zeit, μ muss immer $\frac{1}{2}$, also $\nu = 2$ sein. Denn ist etwa $t = f(\tau)$, so haben wir, wie von Helmholtz bewiesen wird:

$$\lambda = -\frac{1}{2} \frac{dt}{d\tau}$$

[1]) Helmholtz, Gesammelte Abhandlungen 3, 261.

und da dt durch $d\tau$ zu ersetzen ist, wird

$$\mu = +\frac{1}{2i}\int_{\tau_0}^{\tau_1}\frac{dt}{d\tau}\,d\tau = +\frac{1}{2i}\int_{t_0}^{t_1} dt = \frac{1}{2}$$

sein.

Hiernach hätten wir:

VI$_2$) $$\frac{\delta E}{\overline{T}} = 2\,\delta(log\,\overline{T}i).$$

Diese Gleichung stimmt mit der von Szily (und Clausius) gegebenen der Form nach überein, die Ableitung ist aber, so viel ich sehen kann, hier völlig einwandfrei. Entsteht die Aenderung der Energie des Systems durch Zuführung von Wärme im Betrage $J\,dQ$ (in mechanischen Aequivalenten gemessen), und setzt man $\overline{T}$ proportional der absoluten Temperatur ϑ, etwa $\vartheta = C'\,\overline{T}$, so wird

VII) $$J\frac{dQ}{\vartheta} = \frac{2}{C'}\,d[log\,(\overline{T}i)] = \gamma\,d[log\,(\overline{T}i)];\quad \frac{2}{C'} = \gamma,$$

eine Gleichung, die, falls die darin enthaltenen Grössen einen für den Zustand des Körpers bestimmten Sinn haben, eben den Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre darstellt, denn man hat nur

VIIIa) $$dS = J\gamma\,d[log\,(\overline{T}i)]$$

zu setzen. Indessen muss ausser dem, dass, wie schon hervorgehoben, von allen Grössen ein bestimmter Sinn verlangt wird, γ eine Constante sein, sonst ist $\gamma\,d[log\,(\overline{T}i)]$ doch kein vollständiges Differential, worin eben der Kernpunkt der ganzen Rechnung überhaupt liegt.

Was zunächst i anbetrifft, das Zeitintervall, so muss dieses so gewählt sein, dass die mittlere lebendige Kraft der Bewegung einen für den Zustand des Körpers entscheidenden constanten Werth hat; bei periodischen geschlossenen Bewegungen wird i die Umlaufszeit bedeuten können. Ist es aber überhaupt zulässig, die mittlere lebendige Kraft durch die Temperatur zu messen, so hat die Erfahrung jedenfalls gelehrt, dass i bei jedem Körper der obigen Forderung entsprechend gewählt werden kann, während die Gleichung, rein mathematisch betrachtet, von der Grösse von i unabhängig ist. Die Grösse γ ist gleich $1/C'\mu$. Nun ist μ jedenfalls von $\overline{T}$ unabhängig, da λ es ist, γ wird also ebenfalls von $\overline{T}$ unabhängig sein, wenn C' es ist. Nur bei den sogenannten idealen Gasen ist es gelungen, sehr wahrscheinlich zu machen, dass es sich thatsächlich so verhält, für diese ist sogar sehr wahrscheinlich γ überhaupt constant. Ist dieses der Fall, so wäre die Definitionsgleichung der Entropie:

VIIIb) $$dS = d[log\,(\overline{T}i)^\gamma] = d[log\,(\vartheta i)^\gamma].$$

Weiter gehe ich auf diese Einzelheiten zunächst noch nicht ein. Sicher ist: Man kann aus den Principien der Mechanik einen

Satz ableiten, der dem Carnot-Clausius'schen Satz in der Wärmelehre formell ähnlich ist. Bei der Vergleichung der beiderseitigen Grössen geht es ohne neue Hypothesen nicht ab; gesteht man diese als richtig zu, so ist jener Satz eine unmittelbare Folge der kinetischen Theorie der Wärme, anderenfalls nicht.

Noch eine andere Betrachtungsweise ist möglich, nämlich man sagt, ich setze $v\overline{T} = \vartheta$ und nenne dieses ϑ die absolute Temperatur. Es handelt sich also um eine Definition der absoluten Temperatur. Entscheidung lässt sich nicht treffen, denn die „absolute Temperatur" ist eben in der Thermodynamik noch gegenwärtig mehr Sache der Definition als Gegenstand erfahrungsmässiger Untersuchung.

Für einen besonderen Fall, für den, dass die Molekularbewegung sich auf thatsächlich geschlossene Bahnen bezieht, will ich den Carnot-Clausius'schen Satz aus der Definition der lebendigen Kraft und der potentiellen Energie unmittelbar ableiten. Variiren wir die Gesammtenergie eines Körpers, so ist also

$$\delta E = \delta T + \delta U,$$

woselbst δU die Variation des potentiellen Theiles der Energie ergiebt. Bedeuten aber x'', y'', z'' die Beschleunigungen, x', y', z' die Geschwindigkeiten der Bewegung einer Molekel in Richtung der drei Coordinatenachsen, so haben wir

$$\delta U = -\Sigma(x''\delta x + y''\delta y + z''\delta z),$$

also, indem man den Differentialquotienten einer Grösse p nach der Zeit t durch p' oder $(p)'$ bezeichnet:

$$\delta U = -[\Sigma(x'\delta x + y'\delta y + z'\delta z)]' + \Sigma[x'(\delta x)' + y'(\delta y)' + z'(\delta z)'].$$

Die Summen beziehen sich auf alle Theilchen des Körpers. Wie veränderlich nun auch $x'\delta x + y'\delta y + z'\delta z$ für ein Theilchen im Laufe der Zeit sein mag, für alle Theilchen insgesammt muss es als constant angesehen werden, wenn nicht besondere Variationen unmittelbar vorgenommen werden. Auf solche Variationen bezieht sich aber die Operation δ, nicht die d/dt, demnach ist das erste Glied im Ausdruck für δU gleich Null und es bleibt:

$$\delta U = \Sigma[x'(\delta x)' + y'(\delta y)' + z'(\delta z)'].$$

Setzen wir jetzt:

$$x = \alpha u + \xi,\quad y = \beta v + \eta,\quad z = \gamma w + \zeta,\quad \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1,$$

woselbst u, v, w trigonometrische Functionen von t sind, so haben wir

$$x' = \alpha u',\quad y' = \beta v',\quad z' = \gamma w',$$
$$\delta x = u\delta\alpha + \alpha\delta u + \delta\xi \ldots,$$

also, weil α, β, γ, ξ, η, ζ nicht von t abhängen:

$$(\delta x)' = \alpha(\delta u)' + u'\delta\alpha, \quad (\delta y)' = \beta(\delta v)' + v'\delta\beta,$$
$$(\delta z)' = \gamma(\delta w)' + w'\delta\gamma,$$

und

$$x'(\delta x)' + y'(\delta y)' + z'(\delta z)' = \alpha^2 u'(\delta u)' + \beta^2 v'(\delta v)' + \gamma^2 w'(\delta w) + \tfrac{1}{2}(u'^2\delta\alpha^2 + v'^2\delta\beta^2 + w'^2\delta\gamma^2).$$

Nun sei:

$$u = A\sin\frac{2\pi t}{i}, \quad v = B\sin\frac{2\pi t}{i}, \quad w = C\sin\frac{2\pi t}{i},$$

so haben wir:

$$u' = \frac{2\pi}{i}A\cos\frac{2\pi t}{i}, \quad v' = \frac{2\pi}{i}B\cos\frac{2\pi t}{i}, \quad w' = \frac{2\pi}{i}C\cos\frac{2\pi t}{i},$$

und beispielsweise:

$$(\delta u)' = \frac{2\pi}{i}\cos\frac{2\pi t}{i}\delta A - \frac{2\pi}{i}A\sin\frac{2\pi t}{i}\delta\left(\frac{2\pi t}{i}\right) - \frac{2\pi}{i^2}A\cos\frac{2\pi t}{i}\delta i + \frac{2\pi}{i}A\cos\frac{2\pi t}{i}\frac{d(\delta t)}{dt}.$$

Man überzeugt sich aber leicht, dass die drei ersten Glieder auch gleich $\delta(u')$ sind, daher wird

$$(\delta u)' = \delta(u') + u'\frac{d(\delta t)}{dt},$$
$$(\delta v)' = \delta(v') + v'\frac{d(\delta t)}{dt},$$
$$(\delta w)' = \delta(w') + w'\frac{d(\delta t)}{dt},$$

und wir erhalten:

$$x'(\delta x)' + y'(\delta y)' + z'(\delta z)' = \tfrac{1}{2}[\alpha^2\delta(u'^2) + \beta^2\delta(v'^2) + \gamma^2\delta(w'^2)] + \tfrac{1}{2}(u'^2\delta\alpha^2 + v'^2\delta\beta^2 + w'^2\delta\gamma^2) + (\alpha^2u'^2 + \beta^2v'^2 + \gamma^2w'^2)(\delta t)'.$$

Die beiden ersten Zeilen rechts geben in der Summation δT, also wird

$$\delta E = 2\delta T + \Sigma(\alpha^2u'^2 + \beta^2v'^2 + \gamma^2w'^2)\frac{d\delta t}{dt}.$$

Setzt man aber $t = \varphi i$, so ist für die Differentiation φ, für die Variation i veränderlich, was eines Nachweises nicht erst bedarf. Wir haben hiernach:

$$\delta t = \varphi\delta i = \frac{t}{i}\delta i = t\delta\log i \text{ und } \frac{d}{dt}(\delta t) = \delta\log i,$$

also:

$$\delta E = 2\delta T + \Sigma(\alpha^2u'^2 + \beta^2v'^2 + \gamma^2w'^2)\delta\log i.$$

Für Durchschnittsverhältnisse wird hieraus

$$\delta E = \overline{T}\delta\log(\overline{T}^2\overline{i}^2),$$

was dem früheren Satze entspricht. Dabei ist vorausgesetzt, dass das Zeitintervall für die durchschnittliche Geltung der Formel so lang gewählt ist, dass man für alle Molekel des Körpers gleiche durchschnittliche lebendige Kraft und gleiche durchschnittliche Umlaufszeit ansetzen darf; auch dieses entspricht der früheren Ableitung.

Man hat viel Grund zu vermuthen, dass die Molekel der starren Körper thatsächlich sich in ganz oder wenigstens nahezu geschlossenen Bahnen bewegen, wahrscheinlich gilt das nämliche auch von den Atomen in jeder Molekel. Für diese Fälle ist also der Nachweis strict. Für andere Fälle hat die Gleichung nur einen Sinn unter den oben angegebenen Vorbehalten.

Drittes Capitel.

Die Zustandsgleichung der Körper, insbesondere der Gase und Flüssigkeiten.

13. Existenz einer Zustandsgleichung.

Unter dem Zustand eines Körpers versteht man, wie bereits bemerkt, die Gesammtheit aller physikalischen und chemischen Eigenschaften, die der Körper im betrachteten Moment aufweist. Die Erfahrung hat dargethan, dass man keine dieser Eigenschaften zu ändern vermag, ohne dass die anderen gleichfalls sich ändern, und dass es stets besonderer äusserer Eingriffe bedarf, wenn man diese anderen Eigenschaften unverändert erhalten will. Benutzen wir das Wort „natürlich" in dem schon geläufigen Sinne, so können wir sagen: auf natürlichem Wege *ändern* sich alle Eigenschaften eines Körpers, wenn eine oder mehrere dieser Eigenschaften variirt werden. Mathematisch bedeutet dieses, dass zwischen den verschiedenen Eigenschaften eines Körpers Beziehungen, Gleichungen vorhanden sind. Das sind die *Zustandsgleichungen* des Körpers. Die allgemeinste Zustandsgleichung wäre die Beziehung, welche *alle* Eigenschaften des Körpers umfasst. Ob es eine solche allgemeinste Gleichung giebt, kann wohl vermuthet werden, lässt sich aber im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nicht mit Bestimmtheit sagen. Sicher ist jedoch, dass nicht alle Eigenschaften eines Körpers unter allen Umständen in *gleichem* Maasse von einander abhängig sind. Manche hängen mit einander besonders eng zusammen, andere wieder sind so wenig an einander gebunden, dass die eine nur ganz unmerklich von Aenderungen der anderen beeinflusst wird. Man hat sich in Folge dessen daran gewöhnt, immer nur zwischen den stärker abhängigen Eigenschaften Beziehungen aufzusuchen, ja oft sogar nur zwischen den Eigenschaften, welche gerade den Gegenstand der Betrachtung bilden. Es ist klar, dass solche Beziehungen den Thatsachen nur angenähert entsprechen können. Namentlich betrifft dieses die *analytische* Form der Beziehungen,

denn numerisch könnte man den Anschluss durch geeignete Wahl der Constanten in den Beziehungen bis zu einem gewissen Grade erzwingen.

Bei der Ableitung dieser Zustandsgleichungen kann man zwei Wege einschlagen; entweder geht man von Vorstellungen über die betreffenden Eigenschaften selbst aus, oder man sucht die Gleichungen aus Erfahrungen über die Abhängigkeit der Eigenschaften von einander abzuleiten. Der erste Weg ist ungemein dornenvoll und schwierig, und die Ergebnisse, zu denen er führt, sind naturgemäss sehr umstritten, weil ja die Ausgangspunkte umstritten sind. Wählt man aber diese Ausgangspunkte — eben die Annahmen über den Mechanismus der Eigenschaften — so, wie sie sich auch sonst in der Wissenschaft als geeignet erwiesen haben, so hat diese Methode den grossen Vorzug, dass sie sich in das allgemeine System einfügt und mit der übrigen Wissenschaft oder wenigstens einem gewissen Gebiete derselben in Harmonie tritt; sie schliesst sich der Theorie an, und man darf mit ihren Ergebnissen mathematisch beliebig operiren. Der zweite Weg ist durchaus gangbar; was man an seinem Ende findet, ist selbstverständlich den Thatsachen entsprechend. Er hat aber einen ausserordentlichen Mangel. Da man nämlich innerhalb gewisser Grenzen beliebige Functionen gleichen Zahlenreihen anzupassen vermag, giebt diese Methode niemals Sicherheit über die richtige Formelnwahl der Beziehungen, d. h. über die Richtigkeit der in die Beziehungen eingeführten Functionen. Die Formeln sind nur Interpolationsformeln. So lange man es nun bloss mit den Beziehungen selbst innerhalb des Erfahrungsgebietes zu thun hat, ist dieses nicht von Bedeutung. Sobald man aber über dieses Gebiet hinausgeht, extrapolirt, befindet man sich auf ganz unsicherem Boden. Noch viel übler steht es um solche Beziehungen, wenn man mit ihnen mathematische Operationen vornehmen will, denn wenn auch zwei verschiedene Functionen innerhalb eines gewissen Gebietes gleiche Werthe geben, brauchen dieses aus ihnen abgeleitete Functionen durchaus nicht mehr zu thun; so können die Differentialquotienten oder Integrale numerisch abweichende Ergebnisse liefern, und hierdurch wird eine oft unerträgliche Unsicherheit in die Wissenschaft eingeführt. Es ist deshalb durchaus berechtigt, zuerst zu versuchen, auf dem ersten Wege vorwärts zu kommen, den zweiten aber rein praktischen Zielen und solchen Fällen vorzubehalten, in welchen der erste Weg eben nicht gangbar ist. Letzteres ist leider in den meisten Gebieten der Physik der Fall.

Sondert man unter den Eigenschaften der Körper diejenigen aus, welche das Volumen (oder die Dichte), die Temperatur und den Widerstand gegen Druckwirkung (den Eigendruck) betreffen, so heisst die zwischen diesen gebildete Gleichung die thermodynamische Zustandsgleichung des betreffenden Körpers. Sei p der Widerstand gegen Druckwirkung, der Eigendruck des Körpers, v das Volumen,

ϑ die absolute Temperatur, so wäre hiernach eine Gleichung von der Form

$$\varphi(p, v, \vartheta) = 0$$

eine thermodynamische Zustandsgleichung. Indessen ist dabei noch zu bemerken, dass die Form dieser Gleichung verschieden sein kann, je nachdem der Zustand ein natürlicher oder erzwungener ist. Unter Zustandsgleichung überhaupt verstehen wir die Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Volumen im natürlichen Zustande des Körpers. Diese natürliche Zustandsgleichung besteht immer, auch in den erzwungenen Zuständen, während Zustandsgleichungen für erzwungene Zustände nur auf die Vorgänge Anwendung finden, die der Zwang bedingt. Ich gehe erst auf die theoretische Ableitung der natürlichen Zustandsgleichung, insbesondere für Gase (und Flüssigkeiten) ein.

Ausgangspunkt für diese theoretische Ableitung der Zustandsgleichung der Körper bildet die Hypothese der Wärme als bestimmt durch die mittlere kinetische Energie der Bewegung der kleinsten Theilchen der Körper. Man kann auch hierbei zwei Wege einschlagen: erstens indem man über diese Bewegung der Molekel nur allgemeine Annahmen macht, wie beispielsweise, dass selbst in kleinen Theilen der Körper alle möglichen Richtungen der Bewegung und alle möglichen Geschwindigkeiten vertreten sein sollen, oder dass jede Molekel Richtung und Geschwindigkeit der Bewegung selbst in kurzen Zeitabschnitten sehr oft wechseln soll; zweitens, indem man über die Art der Bewegung selbst genaue Hypothesen aufstellt, etwa dass die Bahnen geradlinig oder kreisförmig sein sollen, dass die Bewegung eine fortschreitende, schwingende u. s. f. sein soll. Das erstere Verfahren muss als das allgemeinere umfassendere Gleichungen geben als das zweite, ist aber mit erheblich grösseren Schwierigkeiten verbunden. Ich schlage es zuerst ein.

14. Satz vom mittleren Virial und der mittleren lebendigen Kraft.

Da die kinematische Theorie der Wärme die Temperatur als proportional der mittleren lebendigen Kraft der Molekularbewegung betrachtet, muss bei der Ableitung der Zustandsgleichung von einer Formel der Mechanik ausgegangen werden, welche diese lebendige Kraft enthält, das ist die Gleichung für die lebendige Kraft überhaupt. Dieser zufolge haben wir, wenn die lebendige Kraft mit T bezeichnet wird, und m, x, y, z Masse und Coordinaten irgend eines sich bewegenden kleinsten Theilchens bedeuten:

$$T = \frac{1}{2} \sum m \left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 \right].$$

Multiplicirt man mit dem Zeitelement dt und bildet den Mittelwerth für irgend ein Zeitintervall i, so wird

$$\frac{1}{i}\int_0^i T\,dt = \frac{1}{2i}\sum m\left[\int_0^i\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt + \int_0^i\left(\frac{dy}{dt}\right)^2 dt + \int_0^i\left(\frac{dz}{dt}\right)^2 dt\right].$$

Aber es ist durch partielle Integration

$$\int_0^i\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt = \left(x\,\frac{dx}{dt}\right)_0^i - \int_0^i x\,\frac{d^2x}{dt^2}\,dt,$$

$$\int_0^i\left(\frac{dy}{dt}\right)^2 dt = \left(y\,\frac{dy}{dt}\right)_0^i - \int_0^i y\,\frac{d^2y}{dt^2}\,dt,$$

$$\int_0^i\left(\frac{dz}{dt}\right)^2 dt = \left(z\,\frac{dz}{dt}\right)_0^i - \int_0^i z\,\frac{d^2z}{dt^2}\,dt,$$

also wird, da

$$m\,\frac{d^2x}{dt^2} = X, \qquad m\,\frac{d^2y}{dt^2} = Y, \qquad m\,\frac{d^2z}{dt^2} = Z$$

ist, woselbst X, Y, Z die Componenten aller das betreffende Theilchen angreifenden Kräfte bedeuten, und weil ferner

$$x\,\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2}\,\frac{dx^2}{dt}, \quad y\,\frac{dy}{dt} = \frac{1}{2}\,\frac{dy^2}{dt}, \quad z\,\frac{dz}{dt} = \frac{1}{2}\,\frac{dz^2}{dt}$$

ist,

$$\frac{1}{i}\int_0^i T\,dt = \frac{1}{4i}\sum m\left(\frac{d(x^2+y^2+z^2)}{dt}\right)_0^i - \frac{1}{2i}\sum\int_0^i (Xx+Yy+Zz)\,dt.$$

Indem wir nunmehr den mittleren Werth einer Grösse durch Ueberstreichen ihres Symbols kennzeichnen, wird

$$\text{VIII}_1) \qquad \overline{T} = \frac{1}{4i}\sum m\,\frac{d}{dt}\left((x^2+y^2+z^2)_{t=i} - (x^2+y^2+z^2)_{t=0}\right) - \frac{1}{2}\sum\left(\overline{Xx+Yy+Zz}\right).$$

Soweit gilt die Gleichung noch allgemein für jede beliebige Bewegung. Charakterisiren wir nun die Bewegung, deren kinetische Energie die Wärme darstellen soll, dadurch, dass innerhalb eines Körpers unter den Molekeln alle möglichen Verhältnisse vertreten sein sollen, und beachten, dass $x^2+y^2+z^2$ nothwendig positiv ist, so wird von vornherein $\sum m(x^2+y^2+z^2)$ unveränderlich sein; ferner aber wird man zu jedem Werthe von $x^2+y^2+z^2$ einer Molekel zur Zeit $t=i$ eine andere Molekel angeben können, welche denselben Werth zur

Zeit $t = 0$ hat, an sich also wird schon $\sum m (x^2 + y^2 + z^2)_{t=i} - \sum m (x^2 + y^2 + z^2)_{t=0}$ gleich Null zu setzen sein, und da ausserdem jede der Grössen $\sum m (x^2 + y^2 + z^2)$ mit der Zeit t sich nicht ändert, so haben wir a fortiori

$$\sum \left(m \frac{d}{dt} (x^2 + y^2 + z^2)_{t=i} - m \frac{d}{dt} (x^2 + y^2 + z^2)_{t=0} \right) = 0.$$

Somit wird

$$\text{VIII}_2) \qquad \overline{T} = -\frac{1}{2} \sum \left(\overline{Xx + Yy + Zz} \right).$$

Dieser sehr merkwürdige Satz rührt von Clausius her, er weist darauf hin, dass man für jedes System, dessen kleinste Theilchen sich derartig bewegen, dass weder die Geschwindigkeiten noch die Entfernungen von irgend welchen festen Ausgangspunkten stets in demselben Sinne sich verändern — eine solche Bewegung nennt Clausius eine stationäre —, die lebendige Kraft aus den wirkenden Kräften und den Coordinaten der Molekel berechnen kann. Eigentlich sind die obigen Einschränkungen für die Bewegung schon zu weitgehend, sie würden unter Umständen die Wahl eines sehr grossen i verlangen, also die Mittelbildung über lange Zeiträume voraussetzen. In der That ist aber nichts weiter verlangt, als dass unter den Molekeln sich immer Paare angeben lassen, die bei gleichem Zustande des Körpers zu verschiedenen Zeiten gleiche Geschwindigkeiten für die Quadrate der Abstände von festen Punkten haben. Dies allein genügt schon, und man wird es, wenn die Körper nur einigermaassen ausgedehnt sind — sie können dabei noch recht klein sein — bei der ungeheueren Zahl von Molekeln, welche sie dann haben, selbst für kleinste Zeiträume ohne weiteres zugeben. Oder man wird — was ebenfalls allein genügt — annehmen, dass durchschnittlich in einem nur einigermaassen ausgedehnten Körper die Geschwindigkeit für die Quadrate des Abstandes der Molekel von einem festen Punkt immer gleich gross ist. Welche dieser Annahmen man machen will, ist für den Erfolg gleich. Für die Bewegung, welche wir den Molekeln gewöhnlich zuschreiben, treffen beide selbst in kleinsten Zeitintervallen, extreme Kleinheit der Körper ausgeschlossen, zu und verstärken sich, wie schon bemerkt, so dass, wenn eine doch nicht ganz hinreichen sollte, die andere den Rest der etwaigen Bedenken gegen die Vernachlässigung der in der Gleichung für die mittlere lebendige Kraft fortgelassenen Glieder hebt. Offenbar können die thatsächlichen Bewegungen noch sehr verschiedenartig sein, und der obige Satz dürfte für alle möglichen Körper und Zustände Geltung haben. Man wird geneigt sein, ihn für die allgemeinste Form der Zustandsgleichung zu halten, und darin erblicke ich die Hauptbedeutung dieses eminent wichtigen Clausius'schen Satzes.

Uebrigens weicht der hier gegebene Beweis von dem von Clausius gewählten etwas ab, man erhält den Satz nicht so zufällig wie bei Clausius. Das hat aus folgendem Grunde Werth. Offenbar drängt sich, wenn dem Satze eine so eminente Bedeutung, wie die, dass er die Zustandsgleichung angiebt, zugeschrieben wird, die Frage auf: warum ist es dieser gerade? kann man nicht durch andere Operationen andere, vielleicht noch wichtigere, weil genauere, Sätze erhalten, die eher den Anspruch auf die so hohe Stellung erheben dürfen? Leitet man den Satz so ab, wie es sonst geschieht, indem man die Galilei'schen Bewegungsgleichungen mit den Coordinaten multiplicirt, dann addirt und Mittelwerthe bildet, so sind jene Fragen unzweifelhaft am Platze, die Multiplication mit den Coordinaten ist rein zufällig, vielleicht wäre eine Multiplication mit anderen Grössen noch vortheilhafter. Hier ist von der Definitionsgleichung für die lebendige Kraft, als der einzig authentischen, selbst ausgegangen und sind keine zufällig einfallende Operationen vorgenommen; die Mittelwerthe müssen gebildet werden, weil die Zustandsgleichung nur solche Mittelwerthe enthält. Nur die partielle Integration hätte auch anders bewirkt werden können, als geschehen ist. Man hätte auch schreiben können:

$$\int_0^i \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt = i\left(\frac{dx}{dt}\right)^2_{t=i} - 2\int_0^i t\,\frac{dx}{dt}\,\frac{d^2x}{dt^2}\,dt \text{ u. s. f.}$$

Dann hätte man

$$\frac{m}{2i}\int_0^i \left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2+\left(\frac{dy}{dt}\right)^2+\left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right] dt = \frac{m}{2}\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2+\left(\frac{dy}{dt}\right)^2+\left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]$$
$$-\frac{m}{i}\int_0^i t\left(\frac{dx}{dt}\,\frac{d^2x}{dt^2}+\frac{dy}{dt}\,\frac{d^2y}{dt^2}+\frac{dz}{dt}\,\frac{d^2z}{dt^2}\right)dt,$$

also zufolge des Satzes der lebendigen Kraft

$$\overline{T} = T - \frac{1}{i}\int_0^i t\,\frac{dT}{dt}\,dt = T-(T-\overline{T}),$$

also eine identische Gleichung, oder eine Gleichung von der Form

$$\overline{T} = T - \sum t\left(X\frac{dx}{dt}+Y\frac{dy}{dt}+Z\frac{dz}{dt}\right)^{-}.$$

Auch diese zweite Form kann nichts geben, denn haben beispielsweise die Kräfte ein Potential U, so wäre

$$\overline{T} = T - \frac{1}{i}\sum\int_0^i t\,\frac{dU}{dt}\,dt = T-(U-\overline{U}),$$

d. h., der Satz der lebendigen Kräfte gilt für mittlere Verhältnisse ebenso wie für momentane, was selbstverständlich ist. Hiernach führt die zweite Art der Integration zu nichts. Willkürliche Functionen der Zeit aber durch andere partielle Integrationen einzuführen, kann erst recht keine Bedeutung haben. Die gegebene Ableitung ist also von Zufälligkeiten frei.

Eine Schwierigkeit bietet der Satz noch, es ist nämlich angenommen, dass die kleinsten sich selbstständig bewegenden Theilchen so kleine Dimensionen haben oder so gestaltet sind, dass man sie wie Punkte behandeln darf, und zwar sowohl hinsichtlich der Berechnung der lebendigen als der bewegenden Kräfte. Das ist eine neue Hypothese, welche die kleinsten Theilchen selbst betrifft. Man wird geneigt sein, dieses für die Atome der Körper ohne weiteres als den Thatsachen entsprechend zuzugeben. Nichts hindert, den Satz auf die Atome selbst anzuwenden, aber dann entstehen neue Schwierigkeiten. Ich gehe auf diese einstweilen nicht ein, sie werden bei den folgenden Rechnungen scharf genug hervortreten und dort discutirt werden.

Die Grösse

$$\text{IX)} \qquad \overline{V} = -\frac{1}{2}\,\Sigma\,\overline{(Xx + Yy + Zz)}$$

nennt Clausius das mittlere Virial und den Satz

$$\text{VIII}_3) \qquad \overline{T} = \overline{V}$$

den Satz vom mittleren Virial.

Die mittlere lebendige Kraft ist gleich dem mittleren Virial.

Dieser Satz soll also die Zustandsgleichung der Körper geben.

Wir haben bisher angenommen, dass die Bewegungen, Kräfte u s. f. durch die gewöhnlichen Lage-Coordinaten der Theilchen bestimmt sind. Wenn das nicht der Fall sein sollte, sondern die Bewegung innerhalb des Körpers von beliebigen Parametern $q_1, q_2, q_3, \ldots, q_n$ bestimmt sein sollte, nennen wir die Geschwindigkeiten $q_1', q_2', q_3, \ldots, q_n'$ und die Bewegungsmomente $p_1, p_2, p_3, \ldots, p_n$. Die p sind dann lineare Functionen der q' mit Coefficienten, die beliebige Functionen der q sein können. Die lebendige Kraft als Function der p und q' ist

$$T = \frac{1}{2}\,\Sigma\, p\,q',$$

als Function der q' ist sie eine homogene quadratische Function mit Coefficienten, welche ebenfalls beliebige Functionen der q sein können. Nun haben wir

$$\overline{T} = \frac{1}{2\,i}\int_0^i \Sigma\, p\,q'\,dt = \frac{1}{2\,i}\,\Sigma\,(p\,q)_{t=0}^{t=i} - \frac{1}{2\,i}\int_0^i q\,\frac{dp}{dt}\,dt.$$

Nach den Lagrange'schen Gleichungen ist aber, falls die Aenderung des Parameters q durch eine Kraft Q bewirkt wird:

$$\frac{dp}{dt} = Q + \frac{\partial T}{\partial q},$$

T als quadratische Function der q' aufgefasst, somit wird

$$\overline{T} = \frac{1}{2i}\sum (pq)_{t=0}^{t=i} - \frac{1}{2}\sum \overline{\left(Q + \frac{\partial T}{\partial q}\right) q}.$$

Wir müssen nun wieder annehmen, dass innerhalb der Σ zu jedem Werthe von pq für $t = i$ sich ein gleicher Werth für $t = 0$ angeben lässt. Alsdann ist

$$\overline{T} = -\frac{1}{2}\sum \overline{\left(Q + \frac{\partial T}{\partial q}\right) q}.$$

Nun haben wir

$$q\frac{\partial T}{\partial q} = \frac{\partial (qT)}{\partial q} - T.$$

Die Summation erstreckt sich auf alle q innerhalb des Körpers, T aber ist die momentane lebendige Kraft des ganzen Körpers, somit wird

$$\sum q\frac{\overline{\partial T}}{\partial q} = \sum \frac{\overline{\partial (qT)}}{\partial q} - n\overline{T}.$$

Darf man nun diese momentane lebendige Kraft der mittleren gleich setzen, so wird

$$\frac{\overline{\partial q\, T}}{\partial q} = \frac{\overline{\partial \overline{T}\, q}}{\partial q},$$

also, da alsdann $\overline{T}$ von q nicht abhängt:

$$\frac{\overline{\partial q\, T}}{\partial q} = \overline{T},$$

und es bleibt

VIII$_4$) $$\overline{T} = -\frac{1}{2}\overline{\Sigma\, qQ}$$

wie früher. Indessen ist für diesen allgemeinen Fall der Beweis viel undurchsichtiger, wenngleich man geneigt sein wird, die gemachten Annahmen für die Wärmebewegung der Körper als sehr wahrscheinlich zuzugestehen.

Endlich will ich den einfachen Fall betrachten, dass die Molekel Bahnen beschreiben, deren Coordinaten sich durch periodische Functionen darstellen lassen. Sei also wie früher

$$x = \alpha u + \xi, \quad y = \beta v + \eta, \quad z = \gamma w + \zeta.$$

Die Grösse, um die es sich handelte, war

$$\frac{d}{dt}(x^2 + y^2 + z^2),$$

sie ist in diesem Falle, da ξ, η, ζ von t nicht abhängen,

$$\frac{d}{dt}(\alpha^2 u^2 + \beta^2 v^2 + \gamma^2 w^2 + 2\alpha\xi u + 2\beta\eta v + 2\gamma\zeta w),$$

also, indem man

$$u = A \sin\frac{2\pi t}{i}, \quad v = B \sin\frac{2\pi t}{i}, \quad w = C \sin\frac{2\pi t}{i}$$

setzt, unter Fortlassung aller constanten Glieder

$$\frac{d}{dt}\left\{\left(\alpha^2 A^2 \sin^2\frac{2\pi t}{i} + \beta^2 B^2 \sin^2\frac{2\pi t}{i} + \gamma^2 C^2 \sin^2\frac{2\pi t}{i}\right) + \alpha A\xi \sin\frac{2\pi t}{i} + \beta B\eta \sin\frac{2\pi t}{i} + \gamma C\zeta \sin\frac{2\pi t}{i}\right\}.$$

Dieses giebt für $t = i$ sowohl als für $t = 0$ für den Klammernausdruck

$$\frac{2\pi}{i}(\alpha A\xi + \beta B\eta + \gamma C\zeta).$$

In diesem Falle ist also ohne jede Hypothese

$$\left[\frac{d}{dt}(x^2 + y^2 + z^2)\right]_{t=0}^{t=i} = 0,$$

und der Satz vom mittleren Virial gilt uneingeschränkt. Das Nämliche findet statt in unzählig vielen anderen Fällen, die man sich beliebig construiren kann.

Im Ganzen wird man hiernach wohl sagen dürfen, dass man durch Anwendung des Satzes vom mittleren Virial durchaus nicht zu befürchten hat, zu allzu speciellen Gleichungen zu gelangen. Im Gegentheil, man wird noch weitere Hypothesen einführen dürfen, um nicht allzu umfassende Beziehungen zu erhalten, deren Anwendbarkeit gewissen Zweifeln unterliegen könnte.

15. Ableitung von Zustandsgleichungen.

Die Anwendung des Clausius'schen Satzes vom mittleren Virial auf die Ableitung von Zustandsgleichungen ist nicht neu, sie stammt schon von Clausius selbst her und ist von van der Waals weiter ausgebildet worden. Der Verfasser hat nur die allgemeinsten und strengsten Beziehungen abzuleiten gesucht[1]). Seitdem dieses geschehen ist, hat derselbe keine Veranlassung gefunden, etwas an seinen Rechnungen zu ändern, er theilt sie deshalb so mit, wie sie zuerst bekannt gegeben worden sind, mit nur unwesentlichen Aenderungen, doch etwas erweitert und manchmal anders gedeutet.

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. 54, S. 544 ff. 1895.

Es handelt sich um recht verwickelte Rechnungen; um deren Verständniss nicht zu erschweren, lasse ich sie im Zusammenhange folgen und füge die Discussion an den Schluss der Betrachtung.

Ist eine Reihe von Körpertheilchen in stationärer Bewegung begriffen, in dem früher definirten Sinne, und bezeichnet T die kinetische Energie dieser Bewegung, während X_i, Y_i, Z_i die Componenten der inneren, X_e, Y_e, Z_e die der äusseren auf die Theilchen wirkenden Kräfte, x, y, z die Coordinaten eines Theilchens angeben, so ist also nach dem Satze vom mittleren Virial:

$$\text{VIII}_5) \quad \overline{T} = -\frac{1}{2}\Sigma\overline{(X_e x + Y_e y + Z_e z)} - \frac{1}{2}\Sigma\overline{(X_i x + Y_i y + Z_i z)}.$$

Die Grössen auf der rechten Seite sind das äussere, bezw. innere mittlere Virial. Clausius [1]) hat darauf hingewiesen, dass dieser Satz auch für beliebige Componenten der Bewegung, sowie für jede beliebige Zahl der Theilchen angewendet werden kann, falls eben die Bewegung nach jeder Richtung und für jedes Theilchen stationär ist. Der Satz, der im früher angegebenen Sinne als Näherungsformel aufzufassen ist, wird um so richtigere Ergebnisse liefern, je mehr Glieder man aufnimmt, wodurch die Bewegung sich in sich ausgleichen kann. Die grösste Genauigkeit kommt ihm also zu, wenn man ihn auf alle im System vorhandenen sich einzeln bewegenden Theile, also auf die Atome erstreckt und die gesammte Bewegung in Rechnung stellt. Dieses ist leider noch nicht möglich. Im Folgenden beziehen sich die Ergebnisse auf die Molekel.

Selbstverständlich werden wir aber Molekel auch in Atome zu zerlegen haben [2]).

Das äussere mittlere Virial lassen wir zunächst ausser Betracht. Das mittlere innere Virial bezeichnen wir mit V_i.

Die Berechnung dieses mittleren inneren Virials hängt von den Annahmen ab, die man in Bezug auf die innere Beschaffenheit der Körper macht. Da hierüber nur Vermuthungen aufgestellt werden können, ist es gut, die Rechnung mit verschiedenen Annahmen auszuführen, um mehrere Gleichungen zu gewinnen, aus denen die der Erfahrung am besten entsprechende ausgewählt werden kann.

1. Die erste Annahme, die wir der Berechnung zu Grunde legen, sei die, dass diese Berechnung so ausgeführt werden darf, als ob der Körper, um den es sich handelt, aus continuirlich mit gleichmässiger

[1]) Clausius, Pogg. Ann. 112, 130.

[2]) In meiner citirten Abhandlung habe ich geglaubt, alles auf die Atome bezogen zu haben. Inzwischen musste ich einsehen, dass das nicht richtig ist, dass thatsächlich die Rechnungen sich nur auf die Molekel erstrecken; selbst wo von Atomen die Rede ist, dient alles doch nur dem Zweck, die betreffenden Grössen für die Molekel zu ermitteln. Nur das Stossvirial der Atome bildet hiervon eine Ausnahme. Wollte man alles auf Atome beziehen, so müsste man von deren absoluten Bewegungen ausgehen.

Dichte vertheilter Substanz besteht. Diese Dichte sei ϱ; mit dv, dv bezeichnen wir Raumelemente des Körpers, mit x, y, z; x', y', z' deren Coordinaten, mit K die zwischen ihnen wirkende Kraft, von welcher wir voraussetzen, dass sie allein von der Entfernung r der betreffenden Körpertheilchen abhängt. Setzen wir:

$$1') \qquad -\int_r K dr = F(r),$$

so wird das mittlere innere Virial, weil in diesem Falle jeder beliebige Zustand zugleich der mittlere ist,

$$1\,a) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{V_i} = -\frac{\varrho^2}{4}\Big[&\iiint_v x' \Big(\iiint_v \frac{\partial F}{\partial x'}\, dv \Big)\, dv' \\ &+ \iiint_v y' \Big(\iiint_v \frac{\partial F}{\partial y'}\, dv \Big)\, dv' + \iiint_v z' \Big(\iiint_v \frac{\partial F}{\partial z'}\, dv \Big)\, dv' \Big], \end{aligned} \right.$$

oder indem

$$\iiint_v F dv = L, \quad \frac{x'^2 + y'^2 + z'^2}{2} = \mu'$$

gesetzt wird,

$$1\,b) \quad \overline{V_i} = -\frac{\varrho^2}{4} \iiint \Big(\frac{\partial L}{\partial x'} \frac{\partial \mu'}{\partial x'} + \frac{\partial L}{\partial y'} \frac{\partial \mu'}{\partial y'} + \frac{\partial L}{\partial z'} \frac{\partial \mu'}{\partial z'} \Big)\, dv'.$$

Nach dem Green'schen Satz ist, falls U, V zwei Functionen von x, y, z bedeuten und $-\Delta$ als Abkürzung für die Operation

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

dient, für jeden einfach zusammenhängenden Raum v, der von einer Fläche S eingeschlossen wird, deren nach aussen gerichtete Normale n ist,

$$\alpha) \quad \left\{ \begin{aligned} &\iiint_v \Big(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial V}{\partial z} \Big)\, dv \\ &\qquad = \iiint_v (U \Delta V)\, dv + \iint_S U \frac{\partial V}{\partial n}\, dS, \end{aligned} \right.$$

so lange die Integrale überhaupt einen Sinn haben. Hiernach wird, indem wir $U = L$, $V = \mu'$ setzen und beachten, dass dann $\Delta V = -3$ ist,

$$1\,c) \qquad \overline{V_i} = \frac{3}{4} \varrho^2 \iiint_v L dv' - \frac{\varrho^2}{4} \iint_{S'} L \frac{\partial \mu'}{\partial n}\, dS'.$$

Zur Reduction des ersten dreifachen Integrals wende ich wiederum den Green'schen Satz, jedoch mit anderen Functionen, an.

Zunächst ist

$$\iiint L\,dv' = \iiint \left(\iiint F dv\right) dv'.$$

Wir denken uns innerhalb des Raumes v', den der Körper einnimmt, an der Stelle x', y', z' ein Element dv', bezeichnen die Entfernung dieses festen Elementes dv' von dem durch den Raum v wandernden dv mit r und setzen $V = 1/r$, dann ist ΔV überall im Raume v gleich Null, nur nicht an der Stelle, wo das Element dv' liegt, dort hat diese Grösse den Werth -4π, und wenn U' den Werth von U an derselben Stelle angiebt, bekommt man aus dem Green'schen Satz:

$$\iiint dv\,\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial r}{\partial z}\right) = 4\pi\varrho U' - \iint dS\,U\,\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial n}.$$

Die Function U wähle ich so, dass das Glied zur linken Hand in $\iiint F(r)\,dv$ übergeht; dazu muss sein:

$$F(r) = \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial U}{dx}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial r}{\partial z}\right),$$

somit:

$$U = -\int_r^{\delta_1} \xi^2 F(\xi)\,d\xi.$$

Die obere Grenze δ_1 ist von r unabhängig und so beschaffen, dass für sie das Integral verschwindet. Ersetzen wir das Symbol U durch P, bezeichnen also mit $P(r)$ eine Function von r, die mit der Potentialfunction durch die Gleichung:

$$P(r) = -\int_{\delta_1}^{r} \xi^2 F(\xi)\,d\xi$$

verbunden ist, so resultirt:

$$\iiint F(r)\,dv = 4\pi P' + \iint \frac{dS}{r^2} P(r)\frac{\partial r}{\partial n}.$$

Wir haben nun, um $\iiint L\,dv'$ zu bilden, mit dv' zu multipliciren und wieder dreimal zu integriren. Hiernach wird

$$\iiint L\,dv' = \iiint 4\pi P'\,dv' + \iiint dv'\left(\iint \frac{dS}{r^2} P(r)\frac{\partial r}{\partial n}\right);$$

P' ist eine Constante, und um das besonders hervorzuheben, ersetzen wir es, wie es sein muss, durch $P(0)$, wo also:

$$P(0) = -\int_0^{\delta_1} \xi^2 F(\xi)\, d\xi$$

ist. Also geht das erste Glied über in $4\pi P(0)\, v$, wo v den ganzen vom Körper eingenommenen Raum bedeutet. Im zweiten Gliede dürfen wir die Integrationenfolge umkehren; bezeichnen wir dieses zweite Glied mit Φ, so ist also auch:

$$\Phi = \iint dS \left(\iiint \frac{dv'}{r^2} P(r) \frac{\partial r}{\partial n} \right),$$

und wir haben das Integral:

$$J = \iiint \frac{dv'}{r^2} P(r) \frac{\partial r}{\partial n}$$

zu reduciren.

r bedeutet hier die Entfernung eines im Raume v' herumwandernden Elementes dv' von einem ganz festen Punkte P der Oberfläche S dieses Raumes, n ist eine feste Richtung. Solange nun das Element dv' dem Element dS bei P nicht zu nahe kommt, ist $1/r^2$ endlich, wenn es aber in die Nachbarschaft von P tritt, wächst $1/r^2$ über alle Grenzen. Wir scheiden nun die Nachbarschaft von P dadurch von dem Raume v' aus, dass wir um P mit einem sehr kleinen Radius δ eine Kugelfläche legen; die Oberfläche zerschneidet dann diese Kugel in zwei Theile, von denen der eine ausserhalb, der andere innerhalb des Körpers liegt, nur dieser letztere gehört unserer Betrachtung an. Wenn die Oberfläche S bei P keine Unstetigkeiten aufweist, wird dieser Theil als Halbkugel anzusehen sein, und unser Integral J zerfällt in zwei Glieder J_1 und J_2, deren erstes sich auf den ganzen Raum v' ausschliesslich der an P gelegten Halbkugel, deren zweites sich lediglich auf diese Halbkugel bezieht. Indem wir in diesem zweiten Gliede Kugelcoordinaten einführen, so dass $dv' = 2\pi r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta$ wird, und beachten, dass n in der Verlängerung der Axe der Halbkugel liegt, wird $\cos(r, n) = -\cos\vartheta$, somit:

$$J_2 = 2\pi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{\delta} \sin\vartheta \cos\vartheta P(r)\, dr.$$

Setzen wir:

$$-\int_r^{\delta} P(\eta)\, d\eta = Q(r, \delta),$$

so geht J_2 über in:

$$J_2 = -\pi Q(0, \delta).$$

Im Integral J_1 sind alle Grössen stets endlich; wenden wir wieder den Green'schen Satz an und machen $V = 1/r$, so ist ΔV überall 0, und es bleibt nach dem Green'schen Satz

$$\beta) \quad \iiint \frac{dv'}{r^2} \left(\frac{\partial U}{\partial x'} \frac{\partial r}{\partial x'} + \frac{\partial U}{\partial y'} \frac{\partial r}{\partial y'} + \frac{\partial U}{\partial z'} \frac{\partial r}{\partial z'} \right) = \iint \frac{dS'}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n} U.$$

mit v' ist hier der Raum v abzüglich der Halbkugel an P, mit S' die Oberfläche dieses Raumes bezeichnet, also eine Fläche, die überall mit S zusammenfällt und nur bei P statt des P umgebenden Elementes von S eine Halbkugelfläche zur Ergänzung hat. Um zu J_1 zu gelangen, haben wir U so zu wählen, dass:

$$\frac{\partial U}{\partial x'}\frac{\partial r}{\partial x'} + \frac{\partial U}{\partial y'}\frac{\partial r}{\partial y'} + \frac{\partial U}{\partial z'}\frac{\partial r}{\partial z'} = P(r)\frac{\partial r}{\partial n}$$

wird. Nach einer leichten Ueberlegung findet man:

$$U = -\frac{\partial r}{\partial n}\int_r^{\delta_2} P(r)\,dr,$$

wo die obere Grenze des Integrals so gross ist, dass für sie das Integral verschwindet.

Setzen wir, ähnlich wie bei der Reduction von J_2:

$$-\int_r^{\delta_2} P(r)\,dr = Q(r),$$

so wird:

$$U = \frac{\partial r}{\partial n}\,Q(r),$$

also:

$$\frac{\partial U}{\partial x'} = \frac{\partial^2 r}{\partial x'\,.\,\partial n}\,Q(r) + \frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial x'}\cdot P(r).$$

n ist eine feste Richtung und hängt in keiner Weise von x' ab, es dürfen daher die Differentiationen nach x' und n mit einander vertauscht werden, dann folgt aber:

$$\frac{\partial U}{\partial x'}\frac{\partial r}{\partial x'} = \frac{1}{2}\,Q(r)\,\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial x'}\right)^2 + P(r)\,\frac{\partial r}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial x'}\right)^2,$$

$$\frac{\partial U}{\partial y'}\frac{\partial r}{\partial y'} = \frac{1}{2}\,Q(r)\,\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial y'}\right)^2 + P(r)\,\frac{\partial r}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial y'}\right)^2,$$

$$\frac{\partial U}{\partial z'}\frac{\partial r}{\partial z'} = \frac{1}{2}\,Q(r)\,\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial z'}\right)^2 + P(r)\,\frac{\partial r}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial z'}\right)^2,$$

woraus durch Addition sich ergiebt:

$$\frac{\partial U}{\partial x'}\frac{\partial r}{\partial x'} + \frac{\partial U}{\partial y'}\frac{\partial r}{\partial y'} + \frac{\partial U}{\partial z'}\frac{\partial r}{\partial z'} = P(r)\,\frac{\partial r}{\partial n}.$$

Damit findet man:

$$J_1 = \iiint d\bar{v}\,\frac{P(r)}{r^2}\,\frac{\partial r}{\partial n} = \iint d\bar{S}\,\frac{\partial r}{\partial n'}\,\frac{\partial r}{\partial n}\,\frac{Q(r)}{r^2},$$

r ist hier im Flächenintegral die Entfernung der Stelle P von irgend einem Punkte Q der Oberfläche $\bar{S}$. Für einen Punkt Q, der der Halbkugel an P angehört, ist $\partial r/\partial n' = +1$, somit der Betrag des Flächen-

integrals bezogen auf die Halbkugel, wie sich leicht ergiebt, gleich $-\pi Q(\delta)$. Bezeichnen wir jetzt die Fläche S', abzüglich eines als eben zu betrachtenden Stückes σ um P herum, mit S_0', so wird:

$$J_1 = \iint dS_0' \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{Q(r)}{r^2} - \pi Q(\delta).$$

Aber für das ebene Stückchen σ ist sowohl $\partial r/\partial n$ als $\partial r/\partial n'$ gleich Null, und da $\int\int d\sigma/r$ jedenfalls endlich ist, dürfen wir σ unbedenklich zu S_0' hinzufügen, also statt S_0' schreiben S', und damit wird:

$$J = -\pi Q(o, \delta) - \pi Q(\delta) + \iint dS' \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{Q(r)}{r^2}.$$

Hier ist endlich:

$$Q(o,\delta) + Q(\delta) = -\int_0^{\delta} P(r)\,dr - \int_{\delta}^{\delta_2} P(r)\,dr = -\int_0^{\delta_2} P(r)\,dr = Q(0),$$

und wir bekommen:

$$J = -\pi Q(o) + \iint dS' \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{Q(r)}{r^2},$$

wo jede Spur der analytischen Hülfsgrösse δ verschwunden ist.

Nunmehr wird:

$$\gamma) \quad \begin{cases} \iiint_v L\,dv = \iiint_v dv \iiint_v F\,dv' = 4\pi v P(o) - \pi S Q(o) \\ \qquad + \iint_S dS \iint_S dS' \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{Q(r)}{r^2}, \end{cases}$$

woselbst

$$2') \qquad P(r) = -\int_r^{\delta_1} \alpha^2 F(\alpha)\,d\alpha, \quad Q(r) = -\int_r^{\delta_2} P(\beta)\,d\beta$$

$$= +\int_r^{\delta_2} d\beta \int_{\beta}^{\delta_1} \alpha^2 F(\alpha)\,d\alpha,$$

dS' und n' sind ein Flächenelement und eine Normale der gleichen Fläche S; δ_1, δ_2 sind so gewählt, dass für sie die Integrale P und Q verschwinden. Ferner haben wir

$$\iint_S L \frac{\partial \mu'}{\partial n'} dS' = \iint_S \frac{\partial \mu'}{\partial n'} dS' \left(\iiint_v F\,dv \right),$$

also zufolge der gleichen Entwickelungen

$$\delta) \qquad \iint_S L \frac{\partial \mu'}{\partial n'} dS' = \iint_S dS' \left(\iint_S \frac{\partial \mu'}{\partial n'} \frac{\partial r}{\partial n} \frac{P(r)}{r^2} dS \right).$$

Es wird hiernach das innere Virial:

$$1\,d)\quad \begin{cases} \overline{V_i} = \frac{3}{4}\varrho^2\Big[4\pi v P(o) - \pi S Q(o) + \iint_S dS \iint_S dS' \frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{Q(r)}{r^2} \\ \qquad - \frac{1}{3}\iint_S dS' \iint_S dS \frac{\partial \mu'}{\partial n'}\frac{\partial r}{\partial n}\frac{P(r)}{r^2}\Big]. \end{cases}$$

Die Doppelflächenintegrale sind auf die Oberfläche des Körpers zu beziehen. Gauss[1]) hat nachgewiesen, dass das erste Flächenintegral unter Zugrundelegung der bekannten Annahmen über die Molekularkräfte, falls der Körper keine unendlich dünnen Lamellen bildet und keine Sprünge in seinem Innern hat, verschwindend klein ist gegen die anderen Glieder. Von dem zweiten Flächenintegral das nämliche einzusehen, ist leicht. Lassen wir also beide Flächenintegrale fort, so wird[2]):

$$1\,e)\qquad \overline{V_i} = 3\pi\varrho^2 v P(o) - \frac{3}{4}\pi\varrho^2 S Q(o).$$

Die innere potentielle Energie ist bis auf einen Anfangswerth $U_i^{(o)}$ nach Gauss:

$$2\,a)\qquad \overline{U_i} = 2\pi\varrho^2 v P(o) - \frac{1}{2}\pi\varrho^2 S Q(o),$$

woselbst alle Grössen genau die nämliche Bedeutung haben wie die gleichbezeichneten in den vorstehenden Entwickelungen. Wir bekommen hiernach:

$$3)\qquad \overline{V_i} = \frac{3}{2}(\overline{U_i} - U_i^{(o)}).$$

Das innere Virial ist also in diesem Falle (bis auf einen Anfangswerth) gleich $\frac{3}{2}$ von der inneren potentiellen Energie, genau so, wie das von einem äusseren Druck herrührende äussere Virial nach Clausius gleich ist $\frac{3}{2}$ von der diesem Druck entsprechenden Energie. Setzen wir noch:

$$3')\qquad K_G = 2\pi\varrho^2 P(o), \qquad H_G = \pi\varrho^2 Q(o),$$

so wird

$$1\,f)\qquad \overline{V_i} = \frac{3}{2}\left(K_G v - \frac{1}{2}H_G S\right),$$

$$2\,b)\qquad \overline{U_i} = \left(K_G v - \frac{1}{2}H_G S\right) + U_i^{(o)}.$$

---

[1]) Werke. Ausgabe von 1867, Bd. V, S. 31 bis 77.

[2]) Zu demselben Werthe gelangt man, wenn man das innere Virial durch den Clausius'schen Ausdruck $-\frac{1}{4}\Sigma r(\partial F/\partial r)$ darstellt, wo $\partial F/\partial r$ die Kraft zweier um r abstehender Theilchen auf einander angiebt. Doch giebt es auch noch andere Näherungsformeln.

K_G und H_G sind die Gauss'schen Capillaritätsconstanten. Die Discussion dieser Formeln folgt später, ich gehe sogleich zu der zweiten Berechnungsweise über.

2. Es mögen also die Körper aus getrennten Molekeln bestehen, die ihrerseits wieder aus Atomen zusammengesetzt sind. Molekeln und Atome sollen sich in stationärer Bewegung befinden. Die Molekeln können zwar Atome unter einander austauschen, durchschnittlich sollen sie jedoch aus den gleichen Atomen bestehen. Auch soll durchschnittlich jede Molekel ihre Masse unverändert beibehalten. Dieses kann man zugestehen, auch wenn man, wie es neuerdings geschieht, von einer absoluten Unveränderlichkeit der Molekeln absieht und ständig vor sich gehende Dissociationen und Bindungen annimmt. Ich berechne das Virial des Körpers aus dem Virial seiner einzelnen Theile, der Molekeln, indem ich voraussetze, dass man über Molekeln genau so gut integriren darf wie über ausgedehnte Körper. Wenn eine solche Voraussetzung befremdlich erscheinen sollte, so sei daran erinnert, dass begrifflich dem jedenfalls nichts im Wege steht, da ja die mathematischen Elemente der Integration beliebig klein, selbst gegen die Dimensionen eines Atoms, das ja immer noch eine physikalische Grösse sein soll, gewählt werden können. Die Theorieen, welche in einem Raumelement eine grosse Zahl von Molekeln enthalten sein lassen, gehen bereits von Durchschnittsverhältnissen aus. Sodann ist hervorzuheben, dass in Anbetracht der ungemein geringen Entfernungen, innerhalb deren die Atom- und Molekularwirkungen noch bemerkbar sind, die Dimensionen dieser Molekeln endliche Grössen sind.

Es sei V_{im} das Virial einer Molekel in einem bestimmten Augenblicke, herrührend nur von den inneren Kräften des Körpers. Dieses Virial besteht aus zwei Theilen, einem verursacht durch die inneren Kräfte der Molekeln selbst, welche ihre Atome zusammenhalten, einem zweiten verursacht durch die Wirkung der anderen Molekeln auf diese Molekeln. Wir berechnen erst den zweiten Theil. Er besteht aus dem Virial, welches durch die gewöhnlichen stetig wirkenden Kräfte verursacht wird, und das wir V''_{im} nennen, und aus dem Virial V'_{im}, welches etwaigen beim Zusammenstoss mit anderen Molekeln auftretenden besonderen Druckkräften seine Entstehung verdankt.

Bei der Ableitung von V''_{im} mache ich von folgender Ueberlegung Gebrauch. Wenn die Bewegung der Molekeln eine rein stationäre ist, wird keine Richtung und keine Stelle im Körper vor anderen Richtungen und anderen Stellen bevorzugt sein. Bleibt also eine Molekel trotz ihrer Bewegung innerhalb eines gewissen Gebietes, welches wir als ihr Bewegungsgebiet bezeichnen können, so wird sie innerhalb einer gewissen Zeit daselbst alle möglichen Bewegungsrichtungen durchmachen und durch alle Orte dieses Gebietes ohne Bevorzugung eines einzelnen Ortes hindurchgehen. Fassen wir die Molekel in allen Lagen zugleich auf, so können wir ihr Gebiet so behandeln, als ob es mit Substanz

erfüllt sei, deren Dichte überall die nämliche ist und der der Molekel selbst, die wir mit δ bezeichnen, gleichkommt[1]). Wenn die Molekel nicht innerhalb eines bestimmten Gebietes bleibt, sondern — wie das bei Flüssigkeiten wahrscheinlich der Fall ist — durch grössere Theile der Masse unregelmässig herumschweift, können wir doch von der gleichen Conception Gebrauch machen, indem wir an Stelle der Molekel andere in das Gebiet eintreten lassen. Berechnen wir nun das Virial aller anderen Molekeln auf eine Molekel in ihren sämmtlichen Lagen innerhalb ihres Bewegungsgebietes, so erhalten wir das mittlere Virial der Molekel durch Multiplication mit τ/W, woselbst W den Inhalt des Bewegungsgebietes, τ das Volumen der Molekel angiebt. Ersteres Virial aber können wir so bilden, als ob es sich um eine im Raume W continuirlich verbreitete Substanz handelte. Wir müssen aber zwei Fälle unterscheiden:

a) Wenn die Bewegung der Molekeln dadurch begrenzt ist, dass diese an einander stossen, grenzt W überall an Molekeln, und wir können das Virial so bestimmen, als ob es sich um die Wirkung einer continuirlich vertheilten Masse auf eine daran grenzende andere Masse handelte. v' sei das Volumen ausschliesslich des Bewegungsgebietes W, ϱ' die Dichte berechnet aus der aller anderen Molekeln, f das Potential. Wir haben zunächst für das gesuchte mittlere Virial

$$4\,a)\qquad \overline{V''_{im}} = -\frac{\tau}{2W}\,\delta\varrho'\iiint_{v'} dv' \iiint_{W}\left(x\frac{\partial f}{\partial x}+y\frac{\partial f}{\partial y}+z\frac{\partial f}{\partial z}\right)dW.$$

Hiernach wird, da die Räume v' und W sich ausschliessen (keine Theile gemeinschaftlich haben), wie unter (1)

$$4\,b)\qquad \begin{cases} V''_{im} = \dfrac{3}{4}\,\delta\varrho'\left[\pi q(o)\,s + \iint_s ds \iint_{S'} dS'\,\dfrac{\partial r}{\partial n}\dfrac{\partial r}{\partial n'}\dfrac{q(r)}{r^2}\right. \\ \qquad\qquad \left. -\dfrac{1}{3}\iint_s ds \iint_{S'} dS'\,\dfrac{\partial \mu'}{\partial n'}\dfrac{\partial r}{\partial n}\dfrac{p(r)}{r^2}\right]. \end{cases}$$

In dieser Formel sind s, S' die Oberflächen der Räume W und v'; n, n' die äusseren Normalen an ds und dS' und p und q Functionen von der Art der P und Q, nämlich

$$4')\qquad \begin{cases} p(r) = -\displaystyle\int_r^{\delta_1''} \alpha^2 f(\alpha)\,d\alpha, \\ q(r) = -\displaystyle\int_r^{\delta_2''} p(\beta)\,d\beta = +\int_r^{\delta_2''} d\beta \int_{\beta}^{\delta_1''} \alpha^2 f(\alpha)\,d\alpha. \end{cases}$$

[1]) Hier sieht man deutlich, dass die Berechnung sich auf die Molekel erstreckt, nicht auf die Atome, denn in Folge ihrer eigenen Bewegungen in der Molekel gehen diese durch jeden Punkt des betreffenden Raumes in gleicher Zeit viel öfter als die Molekeln, was oben gar nicht berücksichtigt ist.

Nun dürfen wir bei den Integrationen über die Fläche S' diejenigen Theile, welche sich auf die äussere Oberfläche S des Körpers beziehen, fortlassen, weil für sie die Integrale gegen die anderen Grössen verschwindend klein sind[1]). Statt S' und dS' können wir also setzen s und ds, indem wir zugleich unter n' lediglich die Normale an ds verstehen. Setzen wir, um den Werth des ersten Doppelflächenintegrals zu bestimmen,

$$\frac{\partial r}{\partial n} = \cos\vartheta, \quad \frac{\partial r}{\partial n'} = \cos\vartheta',$$

so ist ϑ der Winkel, den die Linie von ds' nach ds mit der an ds nach aussen gezogenen Normale einschliesst, ϑ' der Winkel, den die von ds nach ds' laufende Linie mit der Normale an ds' bildet. Nehmen wir die Gestalt des Raumes W durchschnittlich kugelförmig an, bezeichnen mit φ den Winkel, den zwei Radien im Kugelmittelpunkte einschliessen, und beachten, dass n und n' entgegengesetzt gerichtet sind, so haben wir

$$\cos\vartheta = \sin\frac{\varphi}{2}, \quad \cos\vartheta' = -\sin\frac{\varphi}{2}, \quad r^2 = 4\,a^2\sin^2\frac{\varphi}{2},$$

woselbst a der Radius von W ist. Hiernach wird

$$\iint_s ds \iint_{s'} ds' \frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{q(r)}{r^2} = -\frac{1}{4\,a^2}\iint_s ds \iint_{s'} ds'\, q(r) = -\pi\, q_s\, s,$$

woselbst q_s den Mittelwerth der Function q auf der Oberfläche s des Raumes W, genommen von irgend einem Punkte dieser Oberfläche, angiebt.

Das zweite Doppelflächenintegral kann fortgelassen werden. Es ist nämlich unter gleichen Annahmen $\partial\mu/\partial n = x_m\,\partial\xi/\partial n + y_m\,\partial\eta/\partial n + z_m\,\partial\zeta/\partial n$; x_m, y_m, z_m sind die Coordinaten der Mitte von W; ξ, η, ζ die eines Oberflächenpunktes bezogen auf diese Mitte. Ausserdem ist noch

$$\iint\frac{\partial\xi}{\partial n}\,ds = \iint\frac{\partial\eta}{\partial n}\,ds = \iint\frac{\partial\zeta}{\partial n}\,ds = 0.$$

Es bleibt also

$$4\,c) \qquad \overline{V}''_{im} = \frac{3}{4}\frac{\tau}{W}\,\delta\,\varrho'\,\pi\,[q(o) - q_s]\,s.$$

b) Wenn die Molekeln nicht an einander stossen, grenzt W nicht an v' an. Denken wir uns aber W bis zur allseitigen Berührung mit v' oder v' bis zur allseitigen Berührung mit W ausgedehnt und bezeichnen die Begrenzung der Höhlung von v', innerhalb deren W

[1]) Die Berücksichtigung der besonderen Verhältnisse an der Oberfläche folgt später.

liegt, mit s', so können wir im ersten Falle von dem Ausdrucke unter 4 c) Gebrauch machen, indem wir statt s schreiben s' und das Virial des Körpers auf eine mit der Dichte δ angefüllte Schicht zwischen s' und s in Abzug bringen. Im zweiten Falle bleibt der Ausdruck unter 4 c) unverändert stehen, und es ist das Virial der mit der Substanz von der Dichte ϱ' ausgefüllten Schicht zwischen s' und s auf die Masse, welche W erfüllt, abzuziehen.

Nun ist die abzuziehende Grösse, wie aus den vorstehenden Entwickelungen ohne weiteres erhellt, im ersten Falle

$$5\,a)\quad \Delta_1 = \frac{3}{4}\frac{\tau}{W}\,\delta\varrho'\left(\pi[q(o) - q_{s'}]s' + \iint_{s'} ds' \iint_{s} ds\,\frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{q(r)}{r^2}\right),$$

im zweiten Falle

$$5\,b)\quad \Delta_2 = \frac{3}{4}\frac{\tau}{W}\,\varrho'\delta\left(\pi[q(o) - q_s]s + \iint_{s'} ds' \iint_{s} ds\,\frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{q(r)}{r^2}\right).$$

In beiden Fällen erhält man also für das gesuchte Virial den Werth

$$6\,a)\qquad \overline{V}''_{im} = -\frac{3}{4}\frac{\tau}{W}\,\varrho'\delta \iint_{s'} ds' \iint_{s} ds\,\frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{q(r)}{r^2}.$$

Ausserdem folgt noch, dass die Differenz des Virials der Schicht auf den ganzen Körper gegen das Virial auf den von der Schicht eingeschlossenen Kern ist:

$$7\,a)\qquad \Delta = \frac{3}{4}\frac{\tau}{W}\,\delta\varrho'\pi[(s' - s)q(0) + s\,q_s - s'\,q_{s'}],$$

was man mit grosser Annäherung auch gleich

$$7\,b)\qquad \Delta = \frac{3}{4}\frac{\tau}{W}\,\delta\varrho'\pi(s' - s)[q(o) + q_s]$$

setzen kann.

Das Flächenintegral in dem Ausdruck unter 6 a) zu reduciren, setzen wir

$$\frac{\partial r}{\partial n} = cos\,\vartheta_1, \quad \frac{\partial r}{\partial n'} = cos\,\vartheta_1'.$$

ϑ_1 ist der Winkel zwischen der Linie von ds' nach ds und der nach dem Innern der Schicht gehenden Normale an ds, ϑ_1' ist der Winkel zwischen der Linie von ds nach ds' und der wieder nach innen gerichteten Normale an ds'. Nehmen wir die Schicht als Kugelschicht mit den Radien a', a an und bezeichnen mit φ den Winkel zwischen den Radien nach ds' und ds, so haben wir

$$\vartheta_1 + \vartheta_1' = \pi + \varphi, \quad sin\,\vartheta_1' = \frac{a}{r}\,sin\,\varphi, \quad sin\,\vartheta_1 = \frac{a'}{r}\,sin\,\varphi.$$

Hieraus folgt

$$\frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'} = \cos\vartheta_1 \cos\vartheta_1' = \frac{1}{4aa'}\left(r^2 - \frac{(a'-a)^2(a'+a)^2}{r^2}\right)$$

$$r^2 = a^2 + a'^2 - 2aa'\cos\varphi, \quad = (a'-a)^2 - 4aa'\sin^2\frac{\varphi}{2},$$

somit wird

$$\iint ds \frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{q(r)}{r^2} = \frac{1}{4aa'}\left[\iint_s ds\, q(r) - (a'-a)^2(a'+a)^2 \iint_s ds \frac{q(r)}{r^4}\right],$$

also, indem wir mit $q_{ss'}$ bezw. $y_{ss'}$ die Mittelwerthe der Functionen $q(r)$ bezw. $q(r)/r^4$ auf der Kugelfläche s genommen von irgend einem Punkte der Kugelfläche s' bezeichnen,

$$\iint_s ds \frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{q(r)}{r^2} = \pi\frac{a}{a'}\left[q_{ss'} - (a'-a)^2(a'+a)^2 y_{ss'}\right].$$

Somit haben wir

6 b) $$\overline{V}''_{im} = -\frac{3}{4}\frac{\tau}{W}\varrho'\delta\pi s'\frac{a}{a'}\left[q_{ss'} - (a'-a)^2(a'+a)^2 y_{ss'}\right].$$

Die Berechnungsweise gilt zunächst nur, wenn a' von a verschieden ist. Dass man jedoch für den Fall $a' = a$ hieraus die Formel unter 4 c) ableiten kann, ist leicht zu zeigen. Es ist der Definition zufolge

5' a) $$y_{ss'} = \frac{1}{4\pi a^2}\iint_s ds\,\frac{q(r)}{r^4}.$$

Da $ds = a^2 \sin\varphi\, d\varphi\, d\vartheta$ gesetzt werden kann, wo φ von 0 bis π, ϑ von 0 bis 2π geht, haben wir wegen $\sin\varphi\, d\varphi = (r/aa')\,dr$

5' b) $$y_{ss'} = \frac{1}{2aa'}\int_{a'-a}^{a'+a}\frac{q(r)}{r^3}\,dr.$$

Dieses ist zunächst eine neue Form für die Function $y_{ss'}$; das in dieser enthaltene Integral kommt bereits bei Gauss vor[1]). Setzen wir $a' - a = \varepsilon$, so können wir schreiben

$$q(r) = q(\varepsilon) + \sin^2\frac{\varphi}{2} f_1 + \sin^4\frac{\varphi}{2} f_2 + \cdots$$

woselbst die $f_1, f_2 \ldots$ für die Integration constante Grössen darstellen. Das erste Glied in $y_{ss'}$ ist hiernach

$$\frac{q(\varepsilon)}{2aa'}\int_{a'-a}^{a'+a}\frac{1}{r^3}\,dr = +\frac{q(\varepsilon)}{(a'-a)^2(a'+a)^2}.$$

[1]) Gauss' Werke 5, S. 50, Art. 15.

Dieses Glied enthält also im Nenner $(a' - a)^2$. In den folgenden Gliedern ist der Factor

$$sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{(a' - a)^2 - r^2}{4 a a'}.$$

Sie haben also die Form

$$\frac{f_k}{2 a a'} \int_{a' - a}^{a' + a} \frac{[(a' - a)^2 - r^2]^x}{(4 a a')^x} \frac{d r}{r^3}$$

und enthalten jedenfalls nicht mehr $(a' - a^2)$ im Nenner. Hiernach ist

$$lim \underset{a' = a}{[(a' - a)^2 (a' + a)^2 y_{ss'}]} = lim \underset{\varepsilon = 0}{q(\varepsilon)} = q(o)$$

und die Gleichung 6 b) geht in die Gleichung 4 c) über.

Bezeichnen wir nunmehr mit Θ das Volumen aller Molekeln, also $N\tau$, mit v das Volumen des Körpers, so ist im Falle a) der Factor $\tau / W = \Theta / v$, im Falle b) jedoch wird

6') $$\frac{\tau}{W} = \frac{\Theta}{v - N \frac{4}{3} \pi (a'^3 - a^3)}.$$

Wir haben also für das mittlere Virial aller Molekeln auf einander: im Falle a)

8 a) $$\overline{V}''_{im} = \frac{3}{4} \frac{\Theta}{v} \delta \varrho' \pi [q(o) - q_s] S_b,$$

im Falle b)

8 b) $$\overline{V}''_{im} = \frac{3}{4} \frac{\Theta}{v - N \frac{4}{3} \pi (a'^3 - a^3)} \delta \varrho' \pi \left((a' - a)^2 (a' + a)^2 y_{ss'} - q_{ss'} \frac{a}{a'} \right) S_f.$$

Hierin sind $S_b = Ns$, $S_f = Ns'$ die Summen sämmtlicher Oberflächen der Bewegungsgebiete, bezw. der freien Umgebungen der einzelnen Molekeln, N giebt die Anzahl aller Molekeln.

Zweitens kommt in Betracht das Virial V'_{im}, herrührend von den Zusammenstössen der Molekeln. Dieses ist von Null verschieden nur im Falle a), im Falle b) existirt es nicht. Es ist zuerst von H. A. Lorentz berechnet worden[1]). Ich habe jedoch noch Folgendes zu bemerken. Die Berechnung von Lorentz beruht auf der Annahme, dass die Molekeln beim Zusammenprallen gar keine Formveränderung erfahren, der Druck, der während des Stosses entsteht, wird also als constant angesehen, da der Stoss nur einen Moment dauern soll. Das wird wohl den thatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechen, da der Druck von 0 bis zu einem grösseren Betrage mit der Deformation zunimmt und von diesem Betrage bis 0 wieder abnimmt. Die Annahme ist auch nicht nöthig, da man auch mit dem variabeln Druck rechnen

[1]) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12, S. 127 ff. 1881.

kann. Es ist jedoch nur der *Druck* in Rechnung zu setzen, weil Kräfte, die auch vorher schon gewirkt haben und nur beim Zusammenstoss in besonders verstärktem Maasse auftreten, bereits in den früheren Formeln berücksichtigt sind. Glaubt man also, dass beim Zusammenstoss überhaupt keine neuen Kräfte entstehen, dass dabei nur diejenigen Kräfte zur vollen Entfaltung gelangen, welche auch schon vor dem Zusammenstoss wirksam gewesen sind — dieses betrifft insbesondere die Ansichten von Maxwell —, so hat man das Virial dieser Stosskräfte auch im Falle a) fortzulassen. Dieses Virial kann ich deshalb zunächst nur als problematisch bezeichnen; es kann vorhanden sein, es braucht aber nicht nothwendig da zu sein, die Erfahrung muss entscheiden. Vielleicht hat sich die von Lorentz angeführte Bemerkung von Maxwell auf dieses Problematische des Virials der Stosskräfte bezogen. Wir nehmen aber, um vollständig zu sein, an, dass ein solches Virial vorhanden sei, und berechnen es zwar unter Benutzung der Lorentz'schen Entwickelungen, aber unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Molekeln bei dem Zusammenstosse sich deformiren und der Druck, den sie auf einander ausüben, variabel ist. Da Stoss und Gegenstoss einander gleich sind, mithin nur Differenzen der Coordinaten in Frage kommen, haben wir für das Stossvirial einer Molekel in einem Moment

$$9\,a) \qquad \Delta V'_{im} = -\frac{1}{4} p \gamma.$$

p ist der Druck der beiden Molekeln gegen einander im betrachteten Moment, γ der Abstand ihrer Mittelpunkte. Beide Grössen variiren während der Stossdauer. Den Zusammenhang zwischen ihren Variationen hat H. Hertz in einer seiner bewunderungswürdigen Arbeiten dargethan[1]). Wir betrachten den ersten Theil des Zusammenstosses von der Berührung bis zur stärksten Zusammendrückung und nennen ζ die Annäherung der beiden Mittelpunkte der Molekeln vom Beginn des Zusammenstosses bis zum ins Auge gefassten Moment. Die Molekeln sehen wir als vollkommen elastische Körper an, ihre Deformationen sollen durchschnittlich selbst gegen ihre eigenen Dimensionen α nur gering sein. Wir haben zunächst $\gamma = 2\alpha - \zeta$. Nach H. Hertz ist sodann $p = k_2 \zeta^{3/2}$, woselbst k_2 eine Constante bedeutet, die von den Elasticitätsverhältnissen und der Form der Oberfläche der Molekeln abhängt, somit wird

$$9\,b) \qquad \Delta V'_{im} = -\frac{1}{4} (2\alpha - \zeta) k_2 \zeta^{3/2}.$$

Hiervon bilden wir den Werth während der Dauer des Stosses. Diese

---

[1]) H. Hertz, Journ. für reine und angew. Mathem. 92, S. 156 ff. Zur Vergleichung diene die Bemerkung, dass die Grösse, die dort a heisst, hier mit ζ bezeichnet ist.

Dauer heisse 2 T. Dann haben wir für die Dauer der ganzen Berührung

10 a) $$V'_{im} = -\frac{k_2}{2}\int_0^T (2\alpha - \zeta)\,\zeta^{5/2}\,d\,T.$$

Es ist aber, wie wiederum H. Hertz nachweist,

$$d\,\zeta' = -\,k_1 k_2\,\zeta^{5/2}\,d\,T,$$

falls $\zeta' = (d\,\zeta/d\,T)$ gesetzt wird, und ausserdem haben wir noch die Beziehung $\zeta'^2_T = \zeta'^2_0 - 4\,k_1 k_2\,\zeta^{5/2}/5$. Darin ist k_1 eine neue von den Massen, den Trägheitsmomenten etc. der Molekeln abhängige Constante. Somit wird, weil $\zeta'_T = 0$ ist,

10 b) $$V'_{im} = +\frac{1}{2\,k_1}\int_{\zeta_0'}^{\zeta'_T}(2\alpha - \zeta)\,d\,\zeta' = -\frac{1}{2\,k_1}\left(2\,\alpha\,\zeta'_0 + \int_{\zeta_0'}^{\zeta'_T}\zeta\,d\,\zeta'\right).$$

Durch fortgesetzte partielle Integration finden wir ferner

$$\int_{\zeta_0'}^{\zeta'_T}\zeta\,d\,\zeta' = (\zeta\,\zeta')_0^T - \int_{\zeta_0}^{\zeta'_T}\zeta'\,d\,\zeta = (\zeta\,\zeta')_0^T - \int_0^T \zeta'^2\,d\,T$$

$$= (\zeta\,\zeta')_0^T - \int_0^T \zeta'^2_0\,d\,T + \frac{4}{5}\,k_1 k_2 \int_0^T \zeta^{5/2}\,d\,T.$$

Nun ist aber $\zeta_0 = 0$ und ebenso $\zeta'_T = 0$, ferner haben wir

$$\zeta^{5/2}\,d\,T = -\,\zeta\,\frac{d\,\zeta'}{k_1 k_2},$$

somit wird

$$\int_{\zeta_0'}^{\zeta'_T}\zeta\,d\,\zeta' = -\,\zeta'^2_0\,T - \frac{4}{5}\int_{\zeta_0'}^{\zeta'_T}\zeta\,d\,\zeta', \quad \text{also} \quad = -\,\frac{5}{9}\,\zeta'^2_0\,T,$$

und wir bekommen

10 c) $$V'_{im} = -\,\frac{1}{2\,k_1}\left(2\,\alpha\,\zeta'_0 - \frac{5}{9}\,\zeta'^2_0\,T\right).$$

Nach einer Gleichung von H. Hertz ist $T = 1{,}4716\;\zeta_m/\zeta'_0$, woselbst ζ_m den Werth von ζ im Maximum der Berührung bedeutet. Es geht also die Gleichung über in

10 d) $$V'_{im} = -\,\frac{\zeta'_0}{2\,k_1}\,(2\,\alpha - 0{,}8176\;\zeta_m).$$

Die Grösse ζ_m hängt von dem Anfangswerthe der Geschwindigkeit, mit der die Molekeln an einander prallen, ab. Nach H. Hertz ist

$$\xi_m = \left(\frac{5}{4}\,\frac{\xi_0'^2}{k_1 k_2}\right)^{2/5}.$$

Setzen wir dieses ein, so erhalten wir

10 e) $$V_{im}' = -\frac{\xi_0'}{k_1}\left[\alpha - 0{,}4469\left(\frac{\xi_0'^2}{k_1 k_2}\right)^{2/5}\right].$$

Endlich ist noch zu bemerken, dass, falls U' die relative Geschwindigkeit in Richtung des Zusammenstosses ist, wir auch noch haben: $\xi_0' = + k_1 U' m$, woselbst m die Masse einer Molekel angiebt; somit wird

10 f) $$V_{im}' = - m U'\left[\alpha - 0{,}4469\left(\frac{m^2 U'^2 k_1}{k_2}\right)^{2/5}\right].$$

Nehmen wir die Molekeln als kugelförmig und gleich gross an, so ist

$$k_1 = \frac{2}{m}, \qquad k_2 = \frac{8}{3\mu}\sqrt{\frac{\alpha}{2}},$$

falls μ durch die Kirchhoff'schen Elasticitätsconstanten vermittelst der Gleichung $\mu = 2(1 + \Theta)/K(1 + 2\Theta)$ bestimmt ist. Für diesen Fall ist also

10 g) $$V_{im}' = - m U'\left[\alpha - 0{,}4576\left(\frac{m U'^2 \mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{2/5}\right].$$

Das Correctionsglied hängt hiernach ab von der Masse der Molekeln, ihrer relativen Geschwindigkeit in der Richtung des Stosses, ihrer Grösse und ihrer Elasticität. Für starre Körper ist $\mu = 0$, für elastische „annähernd $^{32}/_{9}$ des reciproken Werthes des Elasticitätsmoduls".

Das so berechnete V_{im}' ist das *Gesammt*virial während der Dauer der Berührung der beiden Molekeln, also die Summe aller Viriale während aller Momente dieser Berührung. Es ist von Interesse, auch das *mittlere* Virial während der Berührungsdauer kennen zu lernen. Es ist nach einer der früheren Formeln zunächst gleich

11 a) $$\overline{V}_{im}' = -\frac{1}{4 k_1 T}\left(2\alpha\xi_0' - \frac{5}{9}\,\xi_0'^2\, T\right).$$

Ersetzen wir hierin T durch seinen Werth, so geht dieser Ausdruck über in

11 b) $$\overline{V}_{im}' = -\frac{\xi_0'^2}{4 k_1 \xi_m}\left(1{,}3591\,\alpha - \frac{5}{9}\,\xi_m\right),$$

also zufolge des Betrages von ξ_m und ξ_0'

11 c) $$\overline{V}_{im}' = -0{,}4710\,\frac{m U'^{6/5}}{\left(\frac{m}{k_2}\right)^{2/5}}\left(\alpha - 0{,}5897\left[U'\left(\frac{m}{k_2}\right)^{2/5}\right]\right).$$

Endlich will ich noch bemerken, dass das Maximum des Virials ist

12) $$(V'_{im}) = -\frac{k_2}{4}(2\alpha - \xi_m)\xi_m^{3/2}$$
$$= -\frac{k_2}{4}\left[2\alpha - \left(\frac{5}{2}\frac{m U'^2}{k_2}\right)^{2/5}\right]\left(\frac{5}{2}\frac{m U'^2}{k_2}\right)^{3/5}.$$

Sehen wir von dem Falle unendlicher Rigidität ab, in welchem überhaupt nur von einem Gesammtvirial gesprochen werden kann, so finden wir, dass das momentane Virial auch Null werden kann, wenn $2\alpha = \xi$ ist. Allgemein kann das nicht stattfinden, die Molekeln müssten sich dann platt zusammendrücken und beisammen bleiben.

Das mittlere Virial aller zusammenstossenden Molekeln berechnen wir aus dem unter 10 g) angegebenen Ausdruck für das Gesammtvirial einer Molekel während der Stossdauer, indem wir dabei zur Bildung des Mittels eine Zeitdauer gewählt denken, welche ein beliebiges Vielfache der Stossdauer ist.

Wie man derartige Mittelwerthe auf Grund kinetischer Betrachtungen ermittelt, wird erst später erhellen, hier gebe ich nur das Resultat, welches in seinem ersten Theile mit dem von Lorentz ermittelten [1]) übereinstimmt. Es ist

13 a) $$\overline{V'_i} = -\frac{8\pi m\alpha^3}{3v}N^2\overline{u^2} - \varepsilon m\left(\frac{m\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{2/5}\frac{8\pi\alpha^2}{3v}N^2\overline{(u^2)}^{7/5}$$

oder auch

13 b) $$\overline{V'_i} = -\frac{8\pi m\alpha^3}{3v}N^2\left[\overline{u^2} + \varepsilon\left(\frac{m\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{2/5}\frac{1}{\alpha}\overline{(u^2)}^{7/5}\right],$$

ε ist eine Zahl, ungefähr gleich 2.

Wir haben die Berechnung so geführt, als ob die Molekeln selbst zusammenstossen. Wenn der Zusammenstoss nur in der Weise erfolgt, dass die Molekeln sich bis zu einem gewissen Abstande nähern, indem jede Molekel eine Wirkungssphäre hat, in die eine andere Molekel nicht einzudringen vermag, so bedeutet α den Radius dieser Wirkungssphäre, der späterhin mit σ bezeichnet werden wird.

Noch auf eines ist aufmerksam zu machen. Die Berechnung der Viriale $\overline{V''_i}$ und $\overline{V'_i}$ ist so geführt, als ob alle Molekeln rings von anderen Molekeln gleicher Art umgeben sind. Für die Molekeln an der Oberfläche findet das nicht statt. Denken wir uns aber den Körper von einer Hülle gleicher Substanz eingeschlossen, so können wir alle früheren Formeln beibehalten, falls wir noch ein Virial in Abzug bringen, herrührend von der Wirkung dieser Hülle auf den Körper. Dieses Virial ist also als äusseres zu behandeln. Da nun der Erfolg der Hülle darin besteht, dass sie die Molekeln der Oberfläche in ihrer Substanz durchschnittlich bis zur Hälfte ihrer Bewegungsgebiete eindringen lässt, sie selbst aber für das Virial nicht in Frage kommt, so haben wir in den Ausdrücken unter 8 a) und 8 b) für V''_i von den Grössen S_b bezw. S_f die Grössen $N_1\pi a^2$ bezw. $N_1\pi a'^2$ in Abzug zu

[1]) Wiedemann's Ann., Bd. 12, S. 127 ff.

bringen, woselbst N_1 die Anzahl der an der Oberfläche vorhandenen Molekeln angiebt. Um sodann auch das Stossvirial V_i' zu corrigiren, beachten wir, dass, abgesehen von dem Correctionsgliede, dieses Virial $^{16}/_4$ der lebendigen Kraft der Molekularbewegung im Körper multiplicirt mit dem Verhältnisse des Volumens aller Molekeln zu dem Volumen des ganzen Körpers ist. Wir haben also in Abzug zu bringen $8\pi m\alpha^3 N''^2 \overline{u^2}/12 v''$, woselbst N'' die Anzahl der im Volumen v'' enthaltenen Molekeln angiebt und v'' das Volumen einer den Körper umgebenden Schicht von einer Dicke ist, welche dem Radius des Bewegungsgebietes einer Molekel gleichkommt. N''/v'' können wir $= N/v$ setzen, ferner ist $v'' = Sa$, somit $N'' = NSa/v$ und die Correctionsgrösse wird $(8\pi m\alpha^3 N^2 \overline{u^2})(Sa/12 v^2)$. Hiernach haben wir

14a) $$\overline{V_i''} = \frac{3}{4}\frac{\tau}{W}\,\delta\varrho'\pi[q(o) - q_s](S_b - N_1\pi a^2),$$

bezw.

14b) $$\overline{V_i''} = \frac{3}{4}\frac{\tau}{W}\,\delta\varrho'\pi\left((a'-a)^2(a'+a)^2 y_{ss'} - q_{ss'}\frac{a}{a'}\right)(S_f - N_1\pi a'^2)$$

und

15) $$\overline{V_i'} = -\frac{8\pi m a^3}{3v} N^2 \overline{u^2}\left[1 + \varepsilon\left(\frac{m\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{2/5}\frac{1}{\alpha}\,\overline{u^2}^{2/5}\right]\left(1 - \frac{Sa}{4v}\right).$$

Nunmehr ist nur die Berechnung der inneren Viriale der einzelnen Molekeln noch übrig.

Diese Berechnung führen wir unter zwei Annahmen aus.

a) Die Atome in den Molekeln befinden sich *nicht* in Bewegung, und jede Molekel kann so aufgefasst werden, als ob sie aus continuirlich vertheilter Substanz von der gleichmässigen Dichte δ zusammengesetzt sei. In diesem Falle ist das innere Virial, $V_{im}^{(2)}$, einer Molekel in ganz der nämlichen Weise abzuleiten wie unter 1. das innere Virial eines ganzen aus continuirlich vertheilter Substanz bestehenden Körpers. Wir haben also zunächst

16a)
$$\left\{\begin{aligned} V_{im}^{(2)} &= \frac{3}{4}\,\delta^2\Big(4\pi\psi(o)\tau - \pi\vartheta(o)\sigma \\ &\quad + \iint_\sigma d\sigma \iint_\sigma d\sigma' \frac{\partial r}{\partial \nu}\frac{\partial r}{\partial \nu'}\frac{\vartheta(r)}{r^2} \\ &\quad - \frac{1}{3}\iint_\sigma d\sigma \iint_\sigma d\sigma' \frac{\partial \mu}{\partial \nu}\frac{\partial r}{\partial \nu'}\frac{\psi(r)}{r^2}\Big). \end{aligned}\right.$$

Darin bedeuten ψ und ϑ zwei Functionen, welche den früheren P und Q entsprechen, nämlich es ist

7′)
$$\left\{\begin{aligned} \psi(r) &= -\int_r^{\vartheta_1''} \alpha^2\varphi(\alpha)\,d\alpha, \\ \vartheta(r) &= -\int_r^{\vartheta_2''}\psi(\beta)\,d\beta = +\int_r^{\vartheta_2''} d\beta\int_\beta^{\vartheta_1''}\alpha^2\varphi(\alpha)\,d\alpha, \end{aligned}\right.$$

worin φ die Potentialfunction für die Wirkung der Massenelemente einer Molekel auf einander angiebt, und δ_1'', δ_2'' so gewählt sind, dass für sie die Integrale verschwinden. τ ist das Volumen, σ die Oberfläche der Molekel, ν, ν' sind nach aussen gezogene Normalen an den Flächenelementen $d\sigma$, $d\sigma'$ von σ, μ^2 ist $= \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2/2$. Nehmen wir noch an, dass die Wirkungen in einer Molekel dem Principe der Gleichheit zwischen Action und Reaction gehorchen, so können wir unter ξ, η, ζ die Coordinaten eines Punktes der Oberfläche σ verstehen, bezogen auf ein Coordinatensystem, dessen Ursprung im Schwerpunkte der Molekel enthalten ist. Die beiden Doppelflächenintegrale dürfen nicht fortgelassen werden, weil im Verhältnisse zu den Dimensionen einer Molekel die Wirkungsweite der Atomkräfte nicht unendlich klein ist. Doch kann das zweite Doppelflächenintegral deshalb vernachlässigt werden, weil wir die durchschnittliche Form der Molekel als kugelförmig ansehen dürfen, wodurch $\partial\mu/\partial\nu = 0$ wird. Es bleibt also nur das erste Doppelflächenintegral, dessen Werth aber leicht zu bestimmen ist. Setzen wir wieder

$$\frac{\partial r}{\partial \nu} = cos\ \vartheta, \qquad \frac{\partial r}{\partial \nu'} = cos\ \vartheta',$$

so ist ϑ der Winkel, den die Linie r, von $d\sigma'$ nach $d\sigma$ gezogen, mit der nach aussen zu $d\sigma$ gerichteten Normale einschliesst, und ebenso ϑ' der Winkel, den die Linie r, von $d\sigma$ nach $d\sigma'$ gezogen, mit der nach aussen gerichteten Normale zu $d\sigma'$ bildet. Nehmen wir die Gestalt der Molekeln als durchschnittlich kugelförmig an, und bezeichnen mit φ den Winkel, den die beiden Radien α der Kugel nach $d\sigma$ und $d\sigma'$ im Kugelpunkte einschliessen, so ist

$$cos\,\vartheta = sin\,\frac{\varphi}{2} = cos\,\vartheta', \qquad r^2 = 4\,\alpha^2 sin^2\,\frac{\varphi}{2},$$

also wird

$$\iint_\sigma d\sigma \iint_\sigma d\sigma' \frac{\partial r}{\partial \nu}\frac{\partial r}{\partial \nu'}\frac{\vartheta(r)}{r^2} = \frac{1}{4\,\alpha^2}\iint_\sigma d\sigma' \iint_\sigma d\sigma\,\vartheta(r)$$
$$= \pi\,\sigma\,\vartheta_\sigma,$$

woselbst ϑ_σ den Mittelwerth von ϑ auf der Oberfläche der Molekel, genommen von irgend einem Punkte dieser Oberfläche, also

8') $$\vartheta_\sigma = \frac{1}{4\,\pi\,\alpha^2}\iint_\sigma d\sigma\,\vartheta(r)$$

bedeutet. Hiernach wird

16 b) $$V_{im}^{(2)} = \frac{3}{4}\,\delta^2(4\,\pi\,\psi(o)\,\tau - \pi\,\sigma[\vartheta(o) - \vartheta_\sigma]).$$

Indem wir alle Molekeln als durchschnittlich gleichgestaltet annehmen und unter Θ und Σ Volumen und Oberfläche aller Molekeln

zusammengenommen verstehen, wird das mittlere innere Virial des Körpers, herrührend von den Wirkungen der einzelnen Molekeln auf sich selbst,

$$17) \qquad \bar{V}_i^{(2)} = 3\pi\delta^2\psi(o)\Theta - \frac{3}{4}\pi\delta^2[\vartheta(o) - \vartheta_\sigma]\Sigma.$$

Selbstverständlich haben wir für das in gleicher Weise bestimmte innere Potential der Molekeln bis auf eine Constante

$$18) \qquad \bar{U}_i^{(2)} = 2\pi\delta^2\psi(o)\Theta - \frac{1}{2}\pi\delta^2[\vartheta(o) - \vartheta_\sigma]\Sigma,$$

somit bis auf eine Constante

$$19) \qquad \bar{V}_i^{(2)} = \frac{3}{2}\bar{U}_i^{(2)}.$$

b) Die Atome einer Molekel seien in Bewegung begriffen. Wir setzen von dieser Bewegung voraus, dass sie entweder ganz ungeordnet geschieht oder zwar periodisch vor sich geht, aber jedenfalls wie die der Molekeln stationär ist. Von Kräften, die zwischen verschiedenen Atomen in verschiedener Weise wirken, sehen wir ab, vielmehr berücksichtigen wir nur Kräfte der angenommenen Art. Unter diesen Umständen können wir $V_{im}^{(2)}$ ganz in derselben Weise berechnen wie $V_{im}^{(1)}$. Zerlegen wir also $V_{im}^{(2)}$ in zwei Theile v_{im}'' und v_{im}', so haben wir für v_{im}'' und v_{im}' die nämlichen Ausdrücke wie für V_{im}'' und V_{im}', nur mit entsprechender Umdeutung der Buchstaben. Indessen bekommen wir in dieser Weise noch nicht den vollen Betrag für das innere Virial einer Molekel, vielmehr müssen wir noch einen Theil $v_{im}^{(o)}$ hinzufügen, welcher sich auf die einzelnen Atome selbst bezieht. Dieser Theil ist nach den Ermittelungen unter a) abzuleiten.

Wir können hiernach ohne Weiteres niederschreiben:

$$20) \qquad v_{im}^{(o)} = \frac{3}{4}\sum_k [4\pi\psi_k'(o)\tau_k' - \pi\sigma_k'(\vartheta_k'(o) - \vartheta_{k\sigma}')].$$

Die Summe $\sum_k$ bezieht sich auf alle Atome in der Molekel. τ_k', σ_k' sind Volumen und Oberfläche eines Atoms, ψ_k', ϑ_k' sind Functionen der nämlichen Art wie ψ und ϑ. Sodann haben wir

$$21) \qquad \bar{v}_{im}'' = \frac{3}{4}\frac{\tau'}{\omega}\delta'\delta\pi[q'(o) - q_{\sigma_1'}']\Sigma_b,$$

im Falle die Atome Zusammenstösse erleiden, und

$$22) \qquad \bar{v}_{im}'' = \frac{3}{4}\frac{\tau'}{\omega}\delta'\delta\pi[(\beta_1' - \beta_1)^2(\beta_1' + \beta_1)^2 y_{\sigma_1\sigma_1'}' - q_{\sigma_1\sigma_1'}']\frac{\beta_1}{\beta_1'}\Sigma_f,$$

im Falle die Atome nicht zusammenstossen. Die Buchstaben τ', ω, δ', δ, y', q', Σ_b, Σ_f, β_1', β_1, σ_1, σ_1' haben die nämliche Bedeutung für die Atome wie die τ, W, δ, ϱ', y, q, S_b, S_f, a', a, s, s' für die Molekeln.

Endlich ist

$$23) \qquad \overline{v'_{im}} = -\frac{8\pi m'\beta^3}{3\tau} n^2 \overline{u'^2}\left[1 + \varepsilon\left(\frac{m'\mu'}{\sqrt{\beta}}\right)^{2/5} \frac{1}{\beta} \overline{u'^2}^{2/5}\right].$$

$\overline{u'^2}$ ist das mittlere Quadrat der Atombewegung, n die Anzahl der Atome in der Molekel. Wo die Atomkräfte nichts anderes bieten, als was sich auch in den Molekularkräften äussert, wird man für die Anwendung die Theile $v'^{(o)}_{im}$ und v''_{im} zusammenfassen und durch den unter a) angegebenen Ausdruck für $V^{(2)}_{im}$ ersetzen. Was das Virial der Stosskräfte anbetrifft, so giebt dieses für alle Molekeln zusammengenommen, abgesehen vom Correctionsgliede

$$\overline{v'_i} = -\frac{8\pi m'\beta^3 n^2}{3N\tau} N^2 \overline{u'^2}.$$

Dürfen wir, wie das übrigens meist geschieht, das mittlere Quadrat der Atombewegung dem mittleren Quadrat der Molekularbewegung proportional setzen, so haben wir

$$24) \qquad \frac{\overline{v'_i}}{\overline{V'_i}} = k \frac{v}{N\tau} \frac{m'}{m} \frac{\beta^2}{\alpha^3} n = k \frac{v}{N\tau} \frac{\beta^3}{\alpha^3}.$$

Darin ist k eine endliche Zahl; β/α kann eine sehr kleine Zahl geben, aber dafür ist wieder unter Umständen $v/N\tau$ eine sehr grosse Zahl. Das Stossvirial der Atome kann also gegen dasjenige der Molekeln sehr wohl in Betracht kommen, es kann sogar dieses übertreffen, weil die Atome durch die Zahl der Zusammenstösse mehr als ersetzen mögen, was ihnen an Masse abgeht. Hiernach dürften wir das Virial der Zusammenstösse der Atome, falls solche überhaupt stattfinden, nicht vernachlässigen, wenn wir die Berechnung auf die Atombewegungen stützen könnten.

Damit sind die Rechnungen für das innere Virial erledigt. Es ist auch leicht zu zeigen, dass, wenn wir von der Conception getrennter Molekeln zu der continuirlich vertheilter Substanz zurückgehen, unsere letztentwickelten Formeln in die Formeln unter 1) sich transformiren. Es ist dann nämlich $\tau = W$, $\varrho' = \varrho = \delta$, $q(o) = \vartheta(o)$, $q_s = \vartheta_\sigma$, $\Sigma = S_1$, und die beiden Gleichungen 17) und 14a) ergeben:

$$\overline{V_i} = 3\pi\varrho^2\psi(o)\Theta - \frac{3}{4}\pi\varrho^2(N_1\pi a^2)[\vartheta(o) - \vartheta_\sigma].$$

Darin ist $\vartheta_\sigma = 0$, $N_1\pi a^2 = S =$ der Oberfläche des Körpers, und da dann $\psi(o) = P(o)$, $\vartheta(o) = Q(o)$ und $\Theta = v$ ist, geht $\overline{V}$ über in den unter 1e) gegebenen Werth. Ein Virial für die Stosskräfte besteht in diesem Falle ohnedies nicht. Je kleiner die Molekeln im Verhältnisse zu dem von ihnen unausgefüllt gelassenen Raume ihres Bewegungsgebietes sind, desto bedeutender kann die Differenz zwischen $\overline{V}^{(1)}_i$ und $\overline{V}^{(2)}_i$ hervortreten, während es sonst, bis auf das von der Oberfläche abhängige Glied, ganz verschwindet.

Was das äussere Virial anbetrifft, so betrachten wir von ihm nur zwei Theile. Erstens wirke auf die Oberfläche des Körpers ein gleichmässiger normaler Druck, dessen Stärke bezogen auf Flächeneinheit p sei und der als positiv gerechnet werden soll, wenn er zur Oberfläche hin gerichtet ist.

Sind die Cosinus seiner Richtung $cos(p, x)$, $cos(p, y)$, $cos(p, z)$, so betragen die Componenten für ein Flächenelement dS

$$p\cos(p, x)\,dS, \quad p\cos(p, y)\,dS, \quad p\cos(p, z)\,dS,$$

und die Componenten des Gesammtdruckes, von welchem der Körper beeinflusst wird, sind hiernach

$$\iint_S p\cos(p, x)\,dS, \quad \iint_S p\cos(p, y)\,dS, \quad \iint_S p\cos(p, z)\,dS,$$

p sollte aber die Richtung der nach innen gehenden Normale haben; bezeichnen wir die nach aussen gerichtete Normale mit n, so sind hiernach diese Componenten

$$9') \qquad A = -\iint_S p\cos(n, x)\,dS, \quad B = -\iint_S p\cos(n, y)\,dS,$$
$$C = -\iint p\cos(n, z)\,dS.$$

Ist aber V irgend eine stetige Function, so hat man nach einem bekannten analytischen Satze, der einen Specialfall des Green'schen Satzes bildet,

$$\varepsilon) \qquad \begin{cases} \iiint_v \frac{\partial V}{\partial x}\,dv = \iint_S V\cos(n, x)\,dS, \\ \iiint_v \frac{\partial V}{\partial y}\,dv = \iint_S V\cos(n, y)\,dS, \\ \iiint_v \frac{\partial V}{\partial z}\,dv = \iint_S V\cos(n, z)\,dS. \end{cases}$$

Hiernach wird

$$10') \quad A = -\iiint_v \frac{\partial p}{\partial x}\,dv, \; B = -\iiint_v \frac{\partial p}{\partial y}\,dv, \; C = -\iiint_v \frac{\partial p}{\partial z}\,dv.$$

Daraus ergiebt sich:

Die Wirkung eines die Oberfläche eines Körpers normal angreifenden Druckes p kann auch durch die Wirkung von Kräften dargestellt werden, welche die ganze Masse beinflussen und jede Volumeneinheit mit den Kraftcomponenten

$$-\frac{\partial p}{\partial x}, \quad -\frac{\partial p}{\partial y}, \quad -\frac{\partial p}{\partial z}$$

angreifen.

Beachtet man ferner, dass diese Kraftcomponenten Differentialquotienten einer und derselben Grösse p nach den drei Coordinatenaxen sind und dass man in diesem Falle von der betreffenden Kraft selbst sagt, sie hätte ein Potential, welches eben diese Grösse ist, deren Differentialquotienten die Componenten geben, so kann man den vorstehenden Satz auch so aussprechen:

Die Wirkung eines die Oberfläche eines Körpers normal angreifenden Druckes kann durch die Wirkung einer alle Theile des Körpers selbst angreifenden Kraft dargestellt werden, welche ein Potential hat, das eben durch den Druck dargestellt wird.

Es ist bekannt, welche wichtigen Ergebnisse Maxwell auf einem anderen Gebiete, in der Elektricitätslehre, von derartigen Substitutionen von Flächenkräften durch Raumkräfte und umgekehrt gezogen hat. Hier ergiebt sich aus den vorstehenden Betrachtungen nunmehr für das Virial der Druckkraft

$$\overline{V}'_e = \frac{1}{2}\iiint_v \left(x\frac{\partial p}{\partial x} + y\frac{\partial p}{\partial y} + z\frac{\partial p}{\partial z}\right) dv,$$

also nach partieller Integration

$$\overline{V}'_e = \frac{1}{2}\iint_S p\,(x\,dy\,dz + y\,dz\,dx + z\,dx\,dy) - \frac{3}{2}\iiint_v p\,dv.$$

Das Flächenintegral ist aber, wenn p überall denselben Werth hat, zunächst gleich

$$\frac{1}{2}\,p\iint_S [x\cos(n,x) + y\cos(n,y) + z\cos(n,z)]\,dS,$$

also zufolge der vorstehend citirten analytischen Sätze unter 2)

$$= \frac{3}{2}\,p\left[\iiint_v dv\right] = \frac{3}{2}\,pv.$$

Das Raumintegral $\iiint p\,dv$ aber ist gleich Null, weil im Inneren des Körpers nirgend einseitiger Druck herrscht, wenn es sich um ein Gas oder eine Flüssigkeit handelt, somit bleibt

$$\overline{V}'_e = \frac{3}{2}\,pv,$$

wie Clausius zuerst gefunden hat. Bezeichnen wir mit $\overline{U}'_e$ die entsprechende potentielle Energie, so ist

25) $$\overline{V}'_e = \frac{3}{2}\,pv = \frac{3}{2}\,\overline{U}'_e.$$

Zweitens kann ein äusseres Virial auch durch die Einwirkung äusserer Umhüllungen auf den Körper entstehen. Gehen wir von der

Annahme continuirlich vertheilter Substanz aus, so ist dieses Virial, wie nach den Entwickelungen unter 1) ohne weiteres zu ersehen:

$$26) \qquad \overline{V}''_e = \frac{3}{4}\,\varrho\,\mathrm{P}\,\pi\,S'\,Q'(o) = \frac{3}{2}\,\overline{U}''_e,$$

worin P die Dichte der Umhüllungssubstanz bedeutet, S' die Berührungsfläche zwischen dem Körper und dieser Substanz ist, und $Q'(o)$ eine genau so wie $Q(o)$ gebildete Grösse ist, nämlich:

$$10') \qquad Q'(o) = +\int_0^{\delta_2'''} d\beta \int_\beta^{\delta_1'''} \alpha^2 F'(\alpha)\, d\alpha.$$

F' ist das Potential für die Wirkung zwischen Umhüllung und Körper, δ_2''', δ_1''' sind Grössen, für welche das Integral $Q(o)$ verschwindet.

Wenn der Körper und die umhüllende Substanz aus getrennten Molekeln bestehen, ist, falls die Molekeln zusammenstossen:

$$27) \qquad V''_e = +\frac{3}{4}\,\frac{\tau}{W_1}\,\delta P \pi [q'(o) - q'_s]\, N' \pi a_1^2,$$

woselbst W_1 das der Molekel in der umhüllenden Substanz freistehende Bewegungsgebiet bedeutet und a_1 der mittlere Radius dieses Gebietes ist. $q'(o)$ und q'_s sind Functionen der gleichen Art wie $q(o)$ und q_s, nur bezieht sich die in diesen enthaltene Potentialfunction auf die Wirkung zwischen den Molekeln der Umhüllung und des Körpers. Für continuirliche Körper ist $\tau = W_1$, $q'_s = 0$, $q'(o) = Q'(o)$ und $N' \pi a_1^2 = S' =$ der Berührungsfläche zwischen Körper und Umhüllung. Dazu kommt noch das Stossvirial, welches annähernd gleich:

$$28) \qquad \overline{V}'_e = -\frac{8\,\pi\, m\, \alpha^3}{3\,v}\, N^2 \overline{u^2}\, \frac{S'\, a_1}{4\,v} \left[1 + \varepsilon \left(\frac{m\,\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{2/5} \frac{1}{\alpha}\, \overline{u^2}^{2/5}\right]$$

ist. Stossen die Molekeln des Körpers mit denen der Umhüllung nicht zusammen, so haben wir $\overline{V}'_e = 0$ und

$$29) \qquad \begin{cases} \overline{V}''_e = +\frac{3}{4}\,\pi\,\delta\,\mathrm{P}\,\frac{\tau}{W_1}\,[(a'_1 - a_1)^2 (a'_1 + a_1)^2\, y'_{s_1 s'_1} \\ \qquad\qquad - q'_{s_1 s_1'}]\,\frac{a_1}{a'_1}\, N' \pi a'^2_1. \end{cases}$$

Die Ableitung dieser Gleichungen ergiebt sich unmittelbar aus den Bemerkungen vor Aufstellung der Gleichungen 14) und 15).

Es ist nicht überall hervorgehoben, aber es versteht sich ganz von selbst, dass abgesehen von den Stosskräften, wir stets haben $\overline{V} = \frac{3}{2}\,\overline{U}$, welches der Viriale $\overline{V}$ und der entsprechenden Energieen $\overline{U}$ auch bedeuten mögen, nur dass bei den inneren Energieen noch eine Constante hinzukommt.

Wir stellen nunmehr die Ergebnisse der vorstehenden Rechnungen übersichtlich zusammen, indem wir sie nach den verschiedenen Hypothesen ordnen. Voraus schicken wir die Erklärung aller benutzten Bezeichnungen.

v, τ, τ', $\bar{\tau}$, $\bar{\tau}'$ Volumen des Körpers, einer Molekel, eines Atomes, einer Wirkungssphäre von einer Molekel, von einem Atom;

W, W_1 Bewegungsgebiet einer Molekel im Körper, in der Umhüllung;

W', W'_1 freies Gebiet um eine Molekel im Körper, in der Umhüllung;

a, a_1, a', a'_1; s, s_1, s', s'_1 Radien und Oberflächen zu W, W_1, W', W'_1;

S, σ Oberfläche des Körpers, einer Molekel;

S' Berührungsfläche zwischen Körper und Umhüllung;

Σ, Σ' Gesammtoberfläche aller Molekeln bezw. aller Atome;

S_b Gesammtoberfläche aller Bewegungsgebiete;

S_f Gesammtoberfläche aller freien Gebiete;

m, α, μ Masse, Radius, Coëfficient für Elasticität einer Molekel;

m', β, μ' Masse, Radius, Coëfficient für Elasticität eines Atoms;

ϱ, P, δ Dichte des Körpers, der Umhüllung, einer Molekel des Körpers;

N, N_1, N' Anzahl der Molekeln im Volumen v, der Oberfläche S, der Oberfläche S';

n Anzahl der Atome in der Molekel;

$\overline{u^2}$ mittleres Quadrat der Molekulargeschwindigkeit;

$\overline{u'^2}$ mittleres Quadrat der Atomgeschwindigkeit;

F, F' Potentialfunctionen der Kräfte zwischen Elementen des continuirlichen Körpers, des Körpers und der Umhüllung;

f, φ Potentialfunctionen der Kräfte zwischen Elementen zweier Molekeln, einer Molekel.

$$P(r) = -\int_r^{\delta_1} \alpha^2 F(\alpha)\, d\alpha, \quad Q(r) = -\int_r^{\delta_2} P(\alpha)\, d\alpha,$$

$$Q'(r) = +\int_r^{\delta_2'''} d\beta \int_\beta^{\delta_1'''} \alpha^2 F'(\alpha)\, d\alpha,$$

$$p(r) = -\int_r^{\delta_1'} \alpha^2 f(\alpha)\, d\alpha, \quad q(r) = -\int_r^{\delta_2'} p(\alpha)\, d\alpha,$$

$$\psi(r) = -\int_r^{\delta_1''} \alpha^2 \varphi(\alpha)\, d\alpha, \quad \vartheta(r) = -\int_r^{\delta_2''} \psi(\alpha)\, d\alpha,$$

$$q_s = \frac{1}{4\pi a^2}\iint_s q(r)\,ds, \quad \vartheta_\sigma = \frac{1}{4\pi\alpha^2}\iint_\sigma \vartheta(r)\,d\sigma$$

(r von einem Punkte von s bezw. σ gerechnet),

$$q_{ss'} = \frac{1}{4\pi a^2}\iint_s q(r)\,ds, \quad y_{ss'} = \frac{1}{4\pi a^2}\iint \frac{q(r)}{r^4}\,ds$$

(r von einem Punkte von s' gerechnet).

Die letzten vier Functionen können auch durch einfache Integrale entsprechend den voraufgehenden dargestellt werden, nämlich durch

$$q_s = \frac{1}{2a^2}\int_0^{2a} r\,q(r)\,dr, \qquad \vartheta_\sigma = \frac{1}{2\alpha^2}\int_0^{2\alpha} r\,\vartheta(r)\,dr;$$

$$q_{ss'} = \frac{1}{2aa'}\int_{a'-a}^{a'+a} r\,q(r)\,dr, \qquad y_{ss'} = \frac{1}{2aa'}\int_{a'-a}^{a'+a} \frac{q(r)}{r^3}\,dr$$

oder

$$q_s = 2\int_0^1 r\,q(2ar)\,dr, \qquad \vartheta_\sigma = 2\int_0^1 r\,q(2\alpha r)\,dr;$$

$$q_{ss'} = \frac{(a+a')^2}{4aa'}\,q'_{ss'}, \qquad y_{ss'} = \frac{1}{(a+a')^2\,4aa'}\,y'_{ss'},$$

woselbst

$$q'_{ss'} = 2\int_{\frac{a'-a}{a'+a}}^1 r\,q(\overline{a+a'}\,r)\,dr, \qquad y'_{ss'} = 2\int_{\frac{a'-a}{a'+a}}^1 \frac{q(\overline{a+a'}\,r)}{r^3}\,dr$$

ist.

$\overline{V}$, $\overline{U}$, $\overline{T}$ sind das mittlere Virial, die mittlere potentielle Energie, die mittlere kinetische Energie des Körpers.

ε ist eine Zahl in der Nähe von 2.

Ferner machen wir die Hypothese, dass die mittlere lebendige Kraft der Gesammtbewegung, sowie die der Bewegung der Molekeln bezw. der Atome innerhalb des Körpers der absoluten Temperatur, die wir ϑ nennen, proportional sei, also

$$\vartheta = \frac{1}{R_1}\,\overline{T}, \quad = \frac{1}{2R'}\,m\overline{u^2}, \quad = \frac{1}{2R''}\,n\,m'\,\overline{u'^2}.$$

Um die Gleichungen bequemer darstellen zu können, führen wir noch folgende Abkürzungen ein:

$$K = 2\pi\varrho^2 P(o), \quad H = \pi\varrho^2 Q(o), \quad H' = \pi\varrho P Q'(o);$$
$$k = 2\pi\delta^2\psi(o), \quad h = \pi\delta^2[\vartheta(o) - \vartheta_\sigma].$$

k', h' sollen für die Atome dieselbe Bedeutung haben wie k, h für die Molekeln, nur dass es sich um andere Functionen ψ und ϑ handelt:

$$h_1 = \pi \delta \varrho \frac{\tau}{W} [q(o) - q_s]$$
$$= \pi \varrho^2 [q(o) - q_s];$$
$$h'_1 = \pi \delta P \frac{\tau}{W_1} [q'(o) - q'_{s_1}]$$
$$= \pi \varrho P \frac{W}{W_1} [q'(o) - q'_{s_1}];$$
$$h_2 = \pi \delta \varrho \frac{\tau}{W} [(a' - a)^2 (a' + a)^2 y_{ss'} - q_{ss'}] \frac{a}{a'}$$
$$= \pi \varrho^2 \frac{W'}{W} \left[\left(\frac{a' - a}{2a'}\right)^2 y'_{ss'} - \left(\frac{a' + a}{2a'}\right)^2 q'_{ss'}\right];$$
$$h'_2 = \pi \delta P \frac{\tau}{W_1} [(a'_1 - a_1)^2 (a'_1 + a_1)^2 y_{s_1 s_1'} - q_{s_1 s_1'}] \frac{a_1}{a'_1}$$
$$= \pi \varrho P \frac{W'}{W_1} \left[\left(\frac{a'_1 - a_1}{2a'_1}\right)^2 y'_{s_1 s_1'} - \left(\frac{a'_1 + a_1}{2a'_1}\right)^2 q'_{s_1 s_1'}\right];$$
$$\frac{4}{3} R' = b', \qquad \frac{4}{3} R'' = b'';$$
$$\frac{2}{3} \frac{z}{\alpha} \left(\frac{2\mu R'}{\sqrt{\alpha}}\right)^{2/5} = c', \qquad \frac{2}{3} \frac{z}{\beta} \left(\frac{2\mu' R''}{\sqrt{\beta}}\right)^{2/5} = c'';$$
$$N\bar{\tau} = \bar{\Theta}, \qquad Nn\bar{\tau}' = \bar{\Theta}';$$
$$N\tau = \Theta, \qquad Nn\tau' = \Theta';$$
$$4N\pi a^2 = S_b, \qquad 4N\pi a'^2 = S_f;$$
$$N_1 \pi a^2 = (S_b), \quad N_1 \pi a'^2 = (S_f),$$
$$N' \pi a_1^2 = [S_b], \quad N' \pi a'^2_1 = [S_f].$$

Nun lassen wir die einzelnen Formeln folgen.

A) Zusammenstösse zwischen den Molekeln und Atomen finden nicht statt, bezw. die dabei entstehenden Kräfte sind keine anderen, als die auch aus der Entfernung wirken, wenn sie auch im Zusammenstosse besonders intensiv auftreten (anscheinend Ansicht von Maxwell).

1) Die Körper werden als aus continuirlicher Substanz bestehend angesehen:

I) $$R_1 \vartheta = \frac{3}{2} \left(pv + Kv - \frac{1}{2} HS + \frac{1}{2} H'S'\right).$$

2) Die Körper bestehen aus getrennten Molekeln und getrennten Atomen:

II) $$R_1 \vartheta = \frac{3}{2} \left(pv + k\Theta - \frac{1}{2} h\Sigma + \frac{1}{2} h_2 [S_f - (S_f)] + \frac{1}{2} h'_2 [S_f]\right).$$

B) Es finden Zusammenstösse zwischen den Molekeln und zwischen den Atomen statt, wobei Druckkräfte entstehen, welche von den Fernkräften verschieden sind. Die neu hinzuzufügenden Glieder sind:

a) $$A = -\frac{b'\vartheta\overline{\Theta}}{v}\left(1 + c'\vartheta^{2/5}\right)\left(1 + \frac{(S' - S)a}{4v}\right),$$

wenn nur die Molekeln Stösse erleiden;

b) $$B = -\frac{b'\vartheta\overline{\Theta}}{v}\left(1 + c'\vartheta^{2/5}\right)\left(1 + \frac{(S' - S)a}{4v}\right) - \frac{b''\vartheta\overline{\Theta'}}{\Theta}\left(1 + c''\vartheta^{2/5}\right),$$

wenn auch die Atome gegen einander stossen;

c) $$C = -\frac{b''\vartheta\overline{\Theta'}}{\Theta}(1 + c''\vartheta^{2/5}),$$

wenn nur die Atome Stösse erleiden.

Wir haben dann

1) Wenn die Körper so behandelt werden, als ob sie aus continuirlicher Substanz bestehen:

III)
$$\begin{cases} \text{a)}\ R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + Kv - \frac{1}{2}HS + \frac{1}{2}H'S'\right) + A, \\ \text{b)}\ R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + Kv - \frac{1}{2}HS + \frac{1}{2}H'S'\right) + B, \\ \text{c)}\ R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + Kv - \frac{1}{2}HS + \frac{1}{2}H'S'\right) + C. \end{cases}$$

2) Wenn die Körper als aus einzelnen Molekeln und Atomen bestehend angesehen werden:

IV)
$$\begin{cases} \text{a)}\ R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma + \frac{1}{2}h_1[S_b - (S_b)] + \frac{1}{2}h'_1[S_b]\right) + A, \\ \text{b)}\ R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma + \frac{1}{2}h_1[S_b - (S_b)] + \frac{1}{2}h'_1[S_b]\right) + B, \\ \text{c)}\ R_1\vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma + \frac{1}{2}h_1[S_b - (S_b)] + \frac{1}{2}h'_1[S_b]\right) + C. \end{cases}$$

v bedeutet hier das Volumen eines Körpers, der die Masseneinheit an Substanzmenge hat, das specifische Volumen; das Reciproke von v ist die Dichte ϱ des Körpers im gewöhnlichen Sinne genommen. Dem entsprechend sind alle Grössen in den Formeln gewählt.

Die Gleichungen stehen zur Auswahl, nach Art der Körper wird bald die eine, bald die andere die geeignetere sein. Von vornherein lässt sich kaum etwas hierüber sagen, die Erfahrung muss darthun, welche den Vorzug verdient. Auch ist es klar, dass manche Glieder in ihnen fortgelassen werden können. Meine Absicht war, aus an-

erkannten Hypothesen alles möglichst vollständig zu entwickeln. Vielleicht ist mir noch das eine oder das andere entgangen, was an der Hand der hier dargelegten Rechnungsarten sich später wird nachtragen lassen.

Noch bemerke ich, dass man statt der Glieder $k\Theta - \frac{1}{2} h \sum$ auch die aus den Gleichungen 20) bis 22) für Atome berechneten setzen kann.

Die Gleichungen für die potentielle Energie sind den Zustandsgleichungen analog und wir haben allgemein

$$V_1) \quad \overline{U} - U_i^{(o)} = \frac{2}{3} (R_1 \vartheta - F),$$

woselbst F eine der Grössen A, B, C ist. Nennen wir die mittlere innere potentielle Energie $\overline{U_i}$ und beachten, dass $\overline{U}$ auch die äussere potentielle Energie pv enthält, so haben wir

$$V_2) \quad \overline{U_i} + pv = U_i^{(o)} + \frac{2}{3} (R_1 \vartheta - F).$$

Die ganze innere Energie, die wir mit U bezeichnen, besteht nun aus der inneren potentiellen und kinetischen Energie. Beide wiederum sind Summen der betreffenden Energieen der Molekeln und Energieen der Atome. Nun lehrt die Erfahrung, dass, wiewohl bei allen Zusammenstössen der Molekeln auch die Atome beeinflusst werden müssen, doch die mittlere Energie der Molekularbewegung nicht fühlbar alterirt wird. Clausius hat hieraus geschlossen, dass die kinetische Energie der Atombewegung sich mit der der Molekularbewegung ins Gleichgewicht setzt und hiernach beide Energieen der absoluten Temperatur proportional angenommen. Wenn wir ferner annehmen, dass die potentielle Energie der Atome, auch soweit sie in der der Molekeln nicht schon enthalten ist, sich in derselben Weise ausdrücken lässt wie die dieser Molekeln, hätten wir also, um eine Gleichung für die ganze innere Energie zu erlangen, in der letzten Formel rechts noch hinzuzufügen $\frac{3}{3} R_1 \vartheta + \frac{5}{3} R'_1 \vartheta$, woselbst das zweite Glied sich auf die Energie der Atome bezieht. Setzen wir sodann $5R_1 + 5R'_1 = 5R^*$, wo R^* eine neue Constante ist, so wird

$$VI) \quad U = U_0 - pv + \frac{5}{3} R^* \vartheta - \frac{2}{3} F.$$

R^* ist zwar als eine Constante bezeichnet, doch ist es fast zweifellos, dass diese Grösse im Allgemeinen nicht wirklich constant ist, denn aus gewissen Erfahrungen, die wir noch kennen lernen werden, müssen wir schliessen, dass das Verhältniss der Atomenergie zur Molekularenergie immer nur bei begrenzten Zustandsänderungen sich constant erhält.

Die Discussion der einzelnen Ergebnisse kann erst in Angriff genommen werden, nachdem die Bedeutung der Gleichungen durch Einführung von Zahlenwerthen klargestellt ist, was später geschehen soll.

Viertes Capitel.

Gleichungen und Darstellungen der Thermodynamik.

16. Homogene Körper. Die specifischen, latenten, Dehnungs- und Spannungs-Wärmen.

Ein überall gleichbeschaffener Körper mache einen Vorgang durch, bei welchem einem, mit ihm bis auf einen unendlich geringen Unterschied gleich temperirten Wärmereservoir die Wärmemenge dQ entzogen wird. Die Aenderung der inneren Energie des Körpers sei dU, die von ihm gegen irgend welche äussere Kräfte geleistete Arbeit dW. Das Wärmereservoir erleide weiter keine Aenderung. Nach dem Principe der Erhaltung der Energie muss die ganze Energieänderung für den Körper und das Wärmereservoir, einschliesslich der äusseren Arbeit, Null sein, also, da die Energieänderung für das Wärmereservoir nur in der Abgabe der Wärme dQ bestehen sollte, muss sein

$$-JdQ + dU + dW = 0.$$

Nach dem Carnot-Clausius'schen Entropie-Princip muss ferner, so lange der Vorgang noch nicht abgeschlossen ist, $dS + dS' \geqq 0$ sein, falls dS die Entropieänderung der Körpers, dS' die des Wärmereservoirs ist. Ist der Vorgang abgeschlossen und der Körper im Gleichgewicht, so haben wir für jede weitere (alsdann erzwungene) Veränderung $dS + dS' \leqq 0$, und wenn der Vorgang umkehrbar ist, wird $dS + dS' = 0$. Das letztere nehmen wir an. Bezeichnet nun ϑ die absolute thermodynamisch definirte Temperatur des Körpers, so ist ϑ auch die Temperatur des Wärmereservoirs, und da die Entropieänderung dieses Reservoirs nur dadurch bewirkt ist, dass die Wärme dQ abgegeben ist, haben wir

$$dS' = -\frac{dQ}{\vartheta}, \text{ somit}^{1})$$

$$dS = \frac{dQ}{\vartheta}.$$

[1]) Diese Betrachtungsweise entspricht der von Planck in seinem genannten Buche gegebenen.

Nunmehr wird also

$$A_1) \begin{cases} 1) \; J\,dQ = dU + dW, \\ 2) \; \dfrac{dQ}{\vartheta} = dS. \end{cases}$$

Das sind die thermodynamischen Grundgleichungen für reversible Vorgänge in einem homogenen Körper, den wir nunmehr isolirt denken können, da alle Grössen auf diesen Körper Bezug haben. Selbstverständlich muss ϑ im ganzen Körper überall denselben Werth haben, sonst könnte kein Gleichgewicht bestehen.

Wir beziehen alle Grössen auf Masseneinheit; ist die Masse des Körpers M, so sind die Grössen nur mit M zu multipliciren.

Die Aenderung dU der inneren Energie kann in Aenderungen von Bewegungsenergie der Theilchen des Systems, und in solchen der Energie der Wirkungen zwischen den Theilchen bestehen, die Arbeitsleistung dW in Arbeiten gegen irgend welche äusseren Hindernisse (äussere Kräfte, Druck u. s. f.).

Da wir dem Körper beliebig Wärme zuführen oder entziehen können, und da wir auch den Körper beliebig Arbeit leisten lassen können, so sind dQ und dW keine Differentiale im Sinne der Analysis, weshalb auch manche Schriftsteller, so insbesondere auch Planck, Scheu tragen, für sie die üblichen Differentialzeichen anzuwenden. Dagegen sind dU und dS wohl solche Differentiale, namentlich letztere Grösse, nach dem Carnot-Clausius'schen Satze. Sind daher $q_1, q_2, q_3, \ldots, q_n$ irgend welche von einander unabhängige Variabele, durch deren Aenderungen die Aenderungen von U und S bedingt werden, so haben wir:

$$B) \begin{cases} 3) \; dQ \text{ und } dW \text{ keine Differentiale,} \\ 4) \; dU = \sum \dfrac{\partial U}{\partial q}\, dq, \\ 5) \; dS = \sum \dfrac{\partial S}{\partial q}\, dq, \end{cases}$$

und es wird:

$$A_2) \begin{cases} 6) \; J\,dQ = \sum \dfrac{\partial U}{\partial q}\, dq + dW, \\ 7) \; dQ = \vartheta \sum \dfrac{\partial S}{\partial q}\, dq. \end{cases}$$

Wir betrachten zunächst den einfachen Fall, dass der Zustand des Körpers in jedem Moment durch den senkrecht zu seiner Oberfläche überall mit gleicher Stärke wirkenden Druck p, durch die Temperatur ϑ und das Volumen v beschrieben werden kann, zwischen welchen Grössen eine Beziehung, die Zustandsgleichung, stattfinden soll, so dass immer je eine dieser Grössen durch die beiden anderen ausgedrückt werden kann.

Die q sind dann zwei der Grössen p, v, ϑ, entweder p, v oder p, ϑ oder v, ϑ.

Es bestehe die vom Körper geleistete äussere Arbeit darin, dass er sich gegen den Druck p ausdehnt. p ist wie früher auf eine Flächeneinheit bezogen, der Druck auf ein Flächenelement $d\sigma$ ist also $p\,d\sigma$. Da der Druck normal zu $d\sigma$ wirken soll, so bewegt sich $d\sigma$ bei der Ausdehnung des Körpers gegen die Richtung dieses Druckes. Ist dn der Weg, auf dem sich das Element $d\sigma$ bewegt, so ist die vom Körper geleistete Arbeit nach den Principien der Mechanik (Kraft mal Weg in Richtung der Kraft) $p\,d\sigma\,dn$. Aber $d\sigma\,dn$ ist das Volumen $d'v$ des kleinen Cylinders, den $d\sigma$ beschreibt, also wird die Arbeit gleich $p\,d'v$, und für die ganze Arbeit des Körpers erhalten wir $p\,\Sigma d'v$, genommen rings um den ganzen Körper herum. Streng genommen werden nun die Cylinder $d'v$ nur an ihrer Basis sich an einander schliessen, wo sie von der Oberfläche σ ausgehen; wo sie enden, werden sie dagegen aus einander gehen, wenn die $d\sigma$ sich nicht während ihrer Bewegung dehnen. Ein Theil der Arbeit geht also zuverlässig auf Dehnung der Flächenelemente, da sonst der Körper bei der Ausdehnung an der Oberfläche rissig würde. Dieser Theil ist aber sehr klein gegen die übrige Arbeit. Betrachten wir die Elemente $d\sigma$ auch nach der Dehnung als zusammenhängend, so giebt $\Sigma d'v$ nichts anderes als die Volumenzunahme des ganzen Körpers; ist diese dv, so wird hiernach

$$\text{C)} \quad dW = p\,dv.$$

Dieselben Betrachtungen gelten natürlich auch für Zusammenziehung. Da p nicht von v allein abhängig ist, sondern auch von ϑ, so zeigt auch die Gleichung C), dass dW kein Differential im Sinne der Analysis ist.

Der vorstehende Ausdruck für dW bleibt auch richtig, wenn der Druck während der Arbeit sich ändert, falls dieses nur stetig und nicht explosiv erfolgt, denn dann kann es sich nur um Vernachlässigung unendlich kleiner Grössen zweiter Ordnung handeln.

Die weitere Betrachtung richtet sich nach den Variabelen, die wir wählen. Da wir deren drei Paare haben, so giebt auch jede der Gleichungen A je drei Gleichungen. Wir nehmen an, dass der Körper seine Zustandsänderung isolirt von irgend welchen anderen Systemen durchmacht, U und S sind also seine innere Energie und Entropie, und da der Zustand durch p, v, ϑ definirt ist, müssen auch U und S durch p, v, ϑ bestimmt sein. Indem man sich aber mit Hülfe der Zustandsgleichung eine der Variabeln eliminirt denkt, werden U und S Functionen immer von zwei Variabeln p, v; p, ϑ; v, ϑ sein.

Einem allgemein in der Thermodynamik eingeführten Brauch zufolge bezeichnen wir den Differentialquotienten einer Function nach einer Variabeln, während eine andere Variabele constant bleiben soll, dadurch, dass wir den Differentialquotienten in Klammern setzen und

unten an der rechten Klammer diejenige Variabele als Index setzen, welche bei der Differentiation constant bleiben soll. Ferner ist zu beachten, dass, ehe die Differentiation ausgeführt wird, jedenfalls die nicht in Betracht kommende dritte Variabele eliminirt sein muss. Es kann also der Differentialquotient beispielsweise von U nach ϑ ganz verschiedene Werthe haben, je nachdem ϑ und p oder ϑ und v als unabhängige Variabele betrachtet werden, also v oder p eliminirt wird. Will man, oder (was leider die Regel bildet, da wir die Functionen U und S meist gar nicht kennen und auch die Zustandsgleichungen unsicher sind) kann man die Elimination nicht bewerkstelligen, so muss die Differentiation für die verbliebene abhängige Variabele nach den Regeln der Differentialrechnung vervollständigt werden. So wäre also beispielsweise, wenn v und ϑ als unabhängige Variabele benutzt werden, im U aber p nicht durch v und ϑ ausgedrückt werden kann,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{p,v} + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{v,\vartheta} \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \text{ u. s. f.}$$

Dieses vorausgeschickt, ergiebt zunächst die Entropiegleichung unter A_1) oder A_2) die drei Gleichungen:

$$D_1) \begin{cases} 8)\ dQ = \vartheta \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_v d\vartheta + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta dv\right], \\ 9)\ dQ = \vartheta \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\vartheta dp\right], \\ 10)\ dQ = \vartheta \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p dv\right]. \end{cases}$$

Zur Abkürzung setze ich:

$$E) \begin{cases} 11)\ \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_v = c_v, \quad 12)\ \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta = c_\vartheta; \\ 13)\ \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_p = c_p, \quad 14)\ \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\vartheta = \gamma_\vartheta; \\ 15)\ \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = \gamma_v, \quad 16)\ \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p = \gamma_p; \end{cases}$$

und erhalte:

$$D_2) \begin{cases} 17)\ dQ = c_v d\vartheta + c_\vartheta dv, \\ 18)\ dQ = c_p d\vartheta + \gamma_\vartheta dp, \\ 19)\ dQ = \gamma_v dp + \gamma_p dv. \end{cases}$$

Man nennt die Grössen c_v, c_p die specifischen Wärmen des Körpers, und zwar bei constantem Volumen, bezw. constantem Drucke. Die Grösse c_ϑ heisst die latente Wärme der Ausdehnung; die Grösse γ_ϑ nenne ich die latente Wärme der Spannung (beide letzteren bei constanter Temperatur daher latent), die Grösse γ_p die Dehnungswärmen bei con-

stantem Drucke, endlich die γ_v die Spannungswärme bei constantem Volumen.

Alle diese Grössen sind auf Masseneinheit bezogen. Der Grund für diese Benennungen wird bald erhellen.

Zwischen den c und den γ lassen sich eine Menge Beziehungen ableiten; dieselben würden, da die Gleichungen unter E) anscheinend nur Definitionen enthalten, keine Bedeutung haben, wenn sich nicht einige dieser Grössen unmittelbar messen liessen, wodurch die Gleichungen E) praktische Bedeutung erhalten.

Zunächst ist zu beachten, dass in je zwei in einer Zeile stehenden Gleichungen unter E) S immer die nämliche Function gleicher Variabeln ist. Differenziren wir hiernach 11) nach v und 12) nach ϑ und beachten, dass für diese beiden Gleichungen, weil v und ϑ von einander unabhängig sein sollten,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \vartheta \partial v} = \frac{\partial^2 S}{\partial v \partial \vartheta}$$

ist, so findet sich:

$$20_1) \qquad \frac{\partial \left(\frac{c_v}{\vartheta}\right)_\vartheta}{\partial v} = \frac{\partial \left(\frac{c_\vartheta}{\vartheta}\right)_v}{\partial \vartheta},$$

oder:

$$\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial c_v}{\partial \vartheta}\right)_\vartheta - \frac{c_v}{\vartheta^2}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_\vartheta = \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial c_\vartheta}{\partial \vartheta}\right)_v - \frac{c_\vartheta}{\vartheta^2},$$

das heisst:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_\vartheta - \frac{c_v}{\vartheta}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial c_\vartheta}{\partial \vartheta}\right)_v - \frac{c_\vartheta}{\vartheta},$$

aber ϑ und v sind in der gewählten Darstellung von einander unabhängige Variabele, somit ist $\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_\vartheta = 0$. und

$$20_2) \qquad \vartheta\left(\frac{\partial c_\vartheta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial c_v}{\partial v}\right) = c_\vartheta.$$

In ganz derselben Weise bekommen wir aus den Gleichungen 13) und 14) die Gleichung:

$$21_1) \qquad \frac{\partial \left(\frac{c_p}{\vartheta}\right)_\vartheta}{\partial p} = \frac{\partial \left(\frac{\gamma_\vartheta}{\vartheta}\right)_p}{\partial \vartheta},$$

oder:

$$21_2) \qquad \vartheta\left(\frac{\partial \gamma_\vartheta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial c_p}{\partial p}\right) = \gamma_\vartheta.$$

Differenziren wir ferner 15) nach v und 16) nach p, so wird

$$22_1) \qquad \frac{\partial \left(\frac{\gamma_v}{\vartheta}\right)_p}{\partial v} = \frac{\partial \left(\frac{\gamma_p}{\vartheta}\right)_v}{\partial p},$$

oder:

$$\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} - \frac{1}{\vartheta^2}\gamma_v \frac{\partial \vartheta}{\partial v} = \frac{1}{\vartheta}\frac{\partial \gamma_p}{\partial p} - \frac{1}{\vartheta^2}\gamma_p \frac{\partial \vartheta}{\partial p},$$

also:

$$22_2) \qquad \vartheta\left(\frac{\partial \gamma_p}{\partial p} - \frac{\partial \gamma_v}{\partial v}\right) = \gamma_p \frac{\partial \vartheta}{\partial p} - \gamma_v \frac{\partial \vartheta}{\partial v},$$

oder, da, wie wir später sehen werden, die rechte Seite dieser Gleichung gleich $\frac{\vartheta}{J}$ ist,

$$22_3) \qquad J\left(\frac{\partial \gamma_p}{\partial p} - \frac{\partial \gamma_v}{\partial v}\right) = 1.$$

Weitere Beziehungen erhalten wir durch die Ueberlegung, dass in den drei Gleichungen unter D_2) links immer die nämliche Grösse dQ steht, also die rechten Seiten Identitäten ergeben müssen, wenn in allen die gleichen Variabeln eingesetzt werden. Nun haben wir zur Transformation der Differentiale in einander:

$$\text{F)} \begin{cases} 23) \quad d\vartheta = \dfrac{\partial \vartheta}{\partial p} dp + \dfrac{\partial \vartheta}{\partial v} dv, \\ 24) \quad dv = \dfrac{\partial v}{\partial \vartheta} d\vartheta + \dfrac{\partial v}{\partial p} dp, \\ 25) \quad dp = \dfrac{\partial p}{\partial v} dv + \dfrac{\partial p}{\partial \vartheta} d\vartheta. \end{cases}$$

Ich bleibe zunächst bei diesen Gleichungen stehen, um aus ihnen einige wichtige Beziehungen abzuleiten, deren wir uns oft zu bedienen haben werden. Wenn in der ersten Gleichung die Aenderungen von ϑ sich gerade compensiren, indem die verschiedenen Theile dieser Aenderungen sich gegenseitig aufheben, so wird $d\vartheta = 0$ und $\vartheta =$ *const*, somit:

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v},$$

aber in diesem Falle ist:

$$\frac{dp}{dv} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta,$$

also wird:

$$26) \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v = -\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p, \text{ oder } \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v}.$$

Analog leiten wir ab:

27) $$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta, \text{ oder } \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta}{\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p},$$

28) $$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v, \text{ oder } \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta}.$$

Ist ferner in der ersten Gleichung unter F) $dv = 0$, also $v =$ *const*, so wird:

$$\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{1}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v},$$

aber dann ist:

$$\frac{dp}{d\vartheta} = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v,$$

somit:

29) $$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v},$$

und analog:

30) $$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p},$$

31) $$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta}.$$

Von den Differentialquotienten, die uns in diesen Gleichungen entgegentreten, heisst $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ der wahre thermische Ausdehnungscoëfficient, $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$ der wahre thermische Spannungscoëfficient, $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta$ negativ genommen, der isothermische Compressionscoëfficient. Diese drei Grössen sind messbar, die anderen drei sind durch sie bestimmt.

Nach dieser, nicht zu umgehenden Abschweifung kehren wir zu unseren thermodynamischen Gleichungen zurück. Wir sollen also alle drei Gleichungen unter D_2) immer auf die nämlichen Differentiale beziehen. Da also die Differentiale in einer Gleichung willkürlich, in den beiden anderen durch sie mit bestimmt sind, und jede Gleichung zwei Differentiale enthält, muss jedes Paar von Variabeln immer zu vier Beziehungen führen, so dass wir insgesammt 12 Beziehungen er-

halten müssen. Wie man sie ableitet, will ich nur an einem Satze von vier solchen Beziehungen darthun. Legen wir die erste Gleichung unter D_2) zu Grunde, so haben wir in der zweiten und dritten dp durch die Differentiale $d\vartheta$ und dv auszudrücken. Damit gehen diese beiden Gleichungen über in

$$dQ = \left(c_p + \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right) d\vartheta + \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial v} dv,$$

$$dQ = \gamma_v \frac{\partial p}{\partial \vartheta} d\vartheta + \left(\gamma_p + \gamma_v \frac{\partial p}{\partial v}\right) dv.$$

Diese müssen unter einander und mit der ersten Gleichung Glied für Glied identisch sein. Das giebt:

$$c_v = c_p + \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \text{ u. s. f.}$$

Da die Ableitung aller anderen Gleichungen in derselben Weise stattfindet, genügt es, die zwölf Gleichungen schematisch zusammenzustellen:

	Variabele		
	ϑ, v	ϑ, p	p, v
G)	$c_v = c_p + \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$	$c_p = c_v + c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$	$\gamma_p = c_\vartheta + c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial v}$
	$c_\vartheta = \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial v}$	$\gamma_\vartheta = c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial p}$	$\gamma_v = c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial p}$
	$c_v = \gamma_v \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$	$c_p = \gamma_p \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$	$\gamma_p = c_p \frac{\partial \vartheta}{\partial v}$
	$c_\vartheta = \gamma_p + \gamma_v \frac{\partial p}{\partial v}$	$\gamma_\vartheta = \gamma_v + \gamma_p \frac{\partial v}{\partial p}$	$\gamma_v = \gamma_\vartheta + c_p \frac{\partial \vartheta}{\partial p}$

Offenbar fallen mehrere dieser 12 Gleichungen zusammen; so ist die zweite Gleichung in der zweiten Spalte identisch mit der zweiten in der ersten wegen Gleichung 31), ebenso sind identisch die zweite in der dritten Spalte mit der dritten in der ersten wegen Gleichung 29), die dritte in der dritten Spalte mit der dritten in der zweiten wegen Gleichung 30). Es bleiben also nur acht übrig, die vier Gleichungen in der ersten Spalte, und je die erste und letzte in der zweiten und dritten Spalte. Multiplicirt man ferner die erste Gleichung der dritten Spalte mit

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\frac{\partial \vartheta}{\partial v}}$$

und zieht das Product von der ersten Gleichung der zweiten Spalte ab, so resultirt die dritte Gleichung dieser Spalte. Multiplicirt man

weiter die letzte Gleichung der dritten Spalte mit

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\frac{\partial \vartheta}{\partial p}}$$

und subtrahirt von der ersten der ersten Spalte, so ergiebt sich die dritte Gleichung dieser Spalte. Hiernach fällt die dritte Spalte ganz fort. Ebenso giebt die letzte Gleichung der zweiten Spalte, multiplicirt mit

$$\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{1}{\frac{\partial p}{\partial v}}$$

und abgezogen von der letzten der ersten Spalte die zweite Gleichung der ersten Spalte. Ausser den vier Gleichungen der ersten Spalte bleibt also nur noch die erste Gleichung der zweiten Spalte. Ersetzen wir aber in dieser $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ durch $-\frac{\partial v}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ (zufolge 26), 29), 31), so geht sie über in

$$c_p = c_v - c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}.$$

Aber wegen der zweiten Gleichung der zweiten Spalte ist $\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{\gamma_\vartheta}{c_\vartheta}$,

somit

$$c_p = c_v - \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

und das ist die erste Gleichung der ersten Spalte. Also bleiben nur die vier Gleichungen der ersten Spalte als von einander unabhängig bestehen, alle anderen können aus diesen in Verbindung mit den Gleichungen unter 26) bis 30) abgeleitet werden. Nichtsdestoweniger ist es von Vortheil, alle beizubehalten, da bald die eine, bald die andere für die Anwendung bequemer ist.

Aus Gründen, die leicht zu übersehen sind, wählen wir von den 12 Gleichungen als Hauptgleichungen die erste und zweite Gleichung der zweiten Spalte, und die zweite und dritte Gleichung der dritten Spalte, und schreiben diese Gleichung besonders hin:

32) $$c_p = c_v + c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

33) $$\gamma_p = c_p \frac{\partial \vartheta}{\partial v},$$

34) $$\gamma_v = c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial p},$$

35) $$\gamma_\vartheta = c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial p} = \gamma_v + \gamma_p \frac{\partial v}{\partial p}.$$

Hiervon ist besonders die erste Gleichung sehr berühmt geworden, da sie bereits von Julius Robert Mayer, wenn auch in anderer Gestalt, angewendet worden ist. Die folgenden bestimmen die γ durch die entsprechenden c.

Aus diesen Gleichungen ergeben sich auch Beziehungen zwischen den c und γ selbst. Aus 34) und 35) folgt:

$$\frac{c_\vartheta}{c_v} = \frac{\gamma_\vartheta}{\gamma_v} \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}},$$

also wegen 28):

$$\frac{c_v}{c_\vartheta} \cdot \frac{\gamma_\vartheta}{\gamma_v} = - \frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

und da zufolge 32):

$$\frac{c_p - c_v}{c_\vartheta} = \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$$

ist, wird

36) $$\frac{c_v}{c_\vartheta} \cdot \frac{\gamma_\vartheta}{\gamma_v} = - \frac{c_p - c_v}{c_\vartheta}.$$

Ferner ist zufolge 35):

$$\gamma_\vartheta - \gamma_v = \gamma_p \frac{\partial v}{\partial p}.$$

Daher mit 34) multiplicirt, giebt wegen 31):

37) $$\frac{(\gamma_\vartheta - \gamma_v)}{\gamma_p \gamma_v} = - \frac{c_p - c_v}{c_\vartheta c_v}.$$

Weiter finden wir durch Multiplication der Gleichung 33) mit 35) zufolge der Gleichungen 27) und 29) zunächst:

$$\gamma_p \gamma_\vartheta = - c_p c_\vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial p},$$

also wegen der Gleichung 34):

38) $$\gamma_p \gamma_\vartheta = - c_p c_\vartheta \frac{\gamma_v}{c_v}.$$

Aus dieser und den übrigen folgt noch

39) $$\frac{c_p}{c_v} = - \frac{\gamma_\vartheta - \gamma_v}{\gamma_v}.$$

Endlich ergeben die Gleichungen 32) und 35) in Verbindung mit 27) und 29):

$$\frac{c_p - c_v}{\gamma_\vartheta} = - \frac{\partial p}{\partial \vartheta},$$

und wegen 34) und 29):

40) $$\frac{c_p - c_v}{c_v} = - \frac{\gamma_\vartheta}{\gamma_v}.$$

Zu neuen Beziehungen gelangen wir, wenn wir nunmehr auch den Satz von der Erhaltung der Energie in gleicher Weise behandeln. Da U eine Function von p, v, ϑ ist, haben wir

$$\text{H)}\quad \begin{cases} 41)\ J\,dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v d\vartheta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta + p\right] dv, \\ 42)\ J\,dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p + p\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right] d\vartheta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta + p\,\frac{\partial v}{\partial p}\right] dp, \\ 43)\ J\,dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p + p\right] dv. \end{cases}$$

Da dQ denselben Werth hat wie in den Gleichungen unter F_2), so folgt zunächst:

$$\text{J)}\quad \begin{cases} 44) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v = J c_v, \quad 45)\ \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta + p = J c_\vartheta; \\ 46)\ \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p + p\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = J c_p, \quad 47)\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta + p\,\frac{\partial v}{\partial p} = J \gamma_\vartheta; \\ 48) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = J \gamma_v, \quad 49)\ \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p + p = J \gamma_p. \end{cases}$$

Das sind neue Definitionsgleichungen für die Grösse c und γ durch Energie und Druck.

Setzt man in der ersten Gleichung unter H) das $dv = 0$, also $v = const.$, so ergiebt sich:

$$50) \qquad \left(\frac{dQ}{d\vartheta}\right)_v = \frac{1}{J}\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v = c_v,$$

also ist c_v diejenige Wärmemenge, deren man bedarf, um die Temperatur der Masseneinheit bei constantem Volumen um eine Temperatureinheit zu erhöhen. Ebenso finden wir aus der zweiten Gleichung unter H) für ein constantes p:

$$51) \qquad \left(\frac{dQ}{d\vartheta}\right)_p = \frac{1}{J}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p + p\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right] = c_p,$$

c_p ist hiernach die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur der Masseneinheit bei constantem Drucke um eine Temperatureinheit zu erhöhen.

Sodann wieder aus der ersten für $\vartheta = const.$:

$$52) \qquad \left(\frac{dQ}{dv}\right)_\vartheta = \frac{1}{J}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta + p\right] = c_\vartheta,$$

das heisst, c_ϑ ist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um eine Masseneinheit bei constanter Temperatur um eine Volumeneinheit auszudehnen.

Die anderen drei Grössen sind:

53) $$\left(\frac{dQ}{dp}\right)_\vartheta = \gamma_\vartheta,$$

54) $$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_p = \gamma_p,$$

55) $$\left(\frac{dQ}{dp}\right)_v = \gamma_v,$$

also, die Wärmemenge, welche nöthig ist, um den Druck bei constanter Temperatur, das Volumen bei constantem Druck, den Druck bei constantem Volumen um eine Einheit des Volumens bezw. des Druckes zu vermehren.

Hierdurch sind die für diese Grössen gewählten Namen als specifische Wärme bei constantem Volumen bezw. constantem Drucke, als latente Wärme der Ausdehnung bezw. Spannung, als Dehnungswärme bei constantem Drucke und Spannungswärme bei constantem Volumen gerechtfertigt, und zeigt sich der Weg, auf dem diese Grössen experimentell zu ermitteln sind.

Zugleich ergiebt sich, dass man die vier wichtigen Beziehungen zwischen den c und γ unter G) so in Worte kleiden kann, dass sie fast selbstverständlich erscheinen, nämlich:

Beziehung 32. Der Ueberschuss der specifischen Wärme bei constantem Drucke über der specifischen Wärme bei constantem Volumen ist gleich der latenten Wärme der Ausdehnung, multiplicirt mit der Ausdehnung für je eine Temperatureinheit bei constantem Drucke.

In der That, bei einer Erwärmung bei constantem Volumen tritt keine äussere Arbeit ein, wohl aber bei einer solchen bei constantem Drucke in Folge der Ausdehnung, im letzteren Falle braucht man also mehr Wärme wie im ersteren, welche latent bleibt, indem sie nur die Ausdehnung bewirkt, also äussere Arbeit verrichtet, und deshalb um so grösser sein muss, je stärker die Ausdehnung für je eine Temperatureinheit ist.

Beziehung 33. Die Dehnungswärme bei constantem Drucke ist gleich der specifischen Wärme bei constantem Drucke, multiplicirt mit der Temperaturerhöhung für je eine Volumeneinheit Raumänderung.

Beziehung 34. Die Spannungswärme bei constantem Volumen ist gleich der specifischen Wärme bei constantem Volumen, multiplicirt mit der Temperaturerhöhung für je eine Spannungsänderung um eine Spannungseinheit.

Beziehung 35. Die latente Wärme der Spannung ist gleich der latenten Wärme der Dehnung, multiplicirt mit der Volumenänderung für je eine Spannungsänderung um eine Spannungseinheit.

Da U eine bestimmte Function von ϑ, v, oder ϑ, p oder p, v ist, so bekommen wir zunächst genau correspondirend den Gleichungen 20), 21), 22) drei neue Gleichungen:

$$55') \quad J\frac{\partial c_v}{\partial v} = J\frac{\partial c_\vartheta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta},$$

$$56') \quad J\frac{\partial c_p}{\partial p} - \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - p\frac{\partial^2 v}{\partial p\,\partial \vartheta} = J\frac{\partial \gamma_\vartheta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{\partial v}{\partial p} - p\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta\,\partial p},$$

$$57') \quad J\frac{\partial \gamma_v}{\partial v} = J\frac{\partial \gamma_p}{\partial p} - 1,$$

oder in etwas geordneterer Schreibweise, und weil in der zweiten Gleichung p und ϑ unabhängige Variabele sind:

$$\text{K)} \begin{cases} 55) \; J\left(\dfrac{\partial c_\vartheta}{\partial \vartheta} - \dfrac{\partial c_v}{\partial v}\right) = \dfrac{\partial p}{\partial \vartheta}, \\ 56) \; J\left(\dfrac{\partial \gamma_\vartheta}{\partial \vartheta} - \dfrac{\partial c_p}{\partial p}\right) = -\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}, \\ 57) \; J\left(\dfrac{\partial \gamma_v}{\partial v} - \dfrac{\partial \gamma_p}{\partial p}\right) = -1. \end{cases}$$

Die linken Seiten dieser Gleichungen stimmen bis auf die Factoren (J, ϑ) mit den linken Seiten der Gleichungen $20_2)$, $21_2)$, $22_2)$, also ergiebt sich:

$$\text{L}_1) \begin{cases} 58) \; Jc_\vartheta = \vartheta\dfrac{\partial p}{\partial \vartheta}, \\ 59) \; J\gamma_\vartheta = -\vartheta\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}, \\ 60) \; J\left(\gamma_p\dfrac{\partial \vartheta}{\partial p} - \gamma_v\dfrac{\partial \vartheta}{\partial v}\right) = \vartheta. \end{cases}$$

Die letzte dieser drei Gleichungen kann als mit der zweiten identisch nachgewiesen werden.

Wir können sie schreiben:

$$J\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\left(\gamma_p\frac{\dfrac{\partial \vartheta}{\partial p}}{\dfrac{\partial \vartheta}{\partial v}} - \gamma_v\right) = \vartheta,$$

also

$$\gamma_p\frac{\partial v}{\partial p} + \gamma_v = -\vartheta\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\frac{1}{J},$$

und wegen 35):

$$J\gamma_\vartheta = -\vartheta\frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

das ist eben die Gleichung 59).

Die beiden ersten Gleichungen sind von äusserster Wichtigkeit, denn sie geben sofort die Werthe von c_ϑ und γ_ϑ. Die erste derselben heisst die Thomson'sche Gleichung, sie bestimmt die latente Wärme der Ausdehnung durch die Temperatur und den Spannungscoëfficienten. Die zweite Gleichung entspricht ihr völlig.

Indem wir die nunmehr ermittelten Werthe von c_ϑ und γ_ϑ weiter benutzen, erhalten wir:

Aus Gleichung 32):

$$61) \qquad J(c_p - c_v) = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Ferner aus Gleichung 35) zunächst:

$$\gamma_p = \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial v} - \gamma_v \frac{\partial p}{\partial v} = c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial v} - c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial v} = c_\vartheta + c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial v},$$

also

$$\gamma_p - c_\vartheta = c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial v},$$

das heisst:

$$62) \qquad J\left(\gamma_p - c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right) = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta},$$

L_2)

wie auch aus 60) und 34) abzuleiten ist.

Weitere Gleichungen, in denen eine oder höchstens zwei der c und γ vorkommen, lassen sich nicht angeben.

Nun hätten wir aus dem Gleichungssysteme H) die dem Systeme G) analogen Gleichungen abzuleiten; das kann selbstverständlich nichts geben, was nicht schon in den bisherigen Gleichungen enthalten wäre. Wir fanden das eine System, indem wir in dem System G) für die c und γ ihre durch J) festgesetzten Werthe eintragen. Die Gleichungen sind aber dadurch von Interesse, dass sie nur Differentialquotienten von U, der inneren Energie, enthalten und zwischen diesen Beziehungen festsetzen. Sie sind:

M)

$$63) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

$$64) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p \frac{\partial \vartheta}{\partial v},$$

$$65) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v \frac{\partial \vartheta}{\partial p},$$

$$66) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta \frac{\partial v}{\partial p} = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p \frac{\partial v}{\partial p}.$$

Sind zwei der Differentialquotienten gegeben, so lassen sich alle anderen hieraus berechnen, doch müssen es selbstverständlich Differentialquotienten sein, welche entweder in verschiedenen Gleichungen

vorkommen oder in einer Gleichung mit noch einem anderen Differentialquotienten vorhanden sind; unzulässig sind also die Paare:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p;$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v;$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta.$$

Das heisst: Von den γ und c dürfen nicht zwei mit gleichem Index, also bei Constanz der gleichen Grösse gegeben sein. Beachtet man aber die beiden Gleichungen 58), 59) für die latenten Wärmen, so folgt:

Es lassen sich stets alle Differentialquotienten der Entropie und der Energie, sowie alle Wärmen c und γ aus Druck, Temperatur und Volumen, und der zwischen ihnen bekannten Beziehung berechnen, wenn auch nur zwei der Differentialquotienten oder der Wärmen c, γ gegeben sind, nur dürfen es nicht die latenten Wärmen und die durch sie bestimmten Differentialquotienten sein.

Sofort müssen wir aber zu diesem Satze eine Einschränkung machen. Setzen wir den Werth von c_ϑ aus Gleichung 58) und den daraus abzuleitenden Differentialquotienten:

$$J\frac{\partial c_\vartheta}{\partial \vartheta} = \frac{\partial p}{\partial \vartheta} + \vartheta\frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2}$$

in die Gleichung 55') ein, so findet sich:

67) $$J\frac{\partial c_v}{\partial v} = \vartheta\frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2},$$

analog ist aus 56) und 59):

68) $$J\frac{\partial c_p}{\partial p} = -\vartheta\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}.$$

Sind also auch c_v und c_p selbst nicht bekannt, so sind es doch ihre partiellen Differentialquotienten nach v bezw. p, also sind sie auch selbst bekannt bis auf unbestimmte Functionen der Temperatur.

Damit ist die Theorie der in Betracht kommenden Wärmen und der damit zusammenhängenden Differentialquotienten der Entropie und der Energie erledigt.

17. Entropie, Energie und thermodynamische Potentiale.

Für die ganze Aenderung der inneren Energie haben wir die beiden Ausdrücke:

$$\text{N)} \quad \begin{cases} 69_1) & dU = J\,dQ - dW, \\ 69_2) & dU = J\vartheta\,dS - dW. \end{cases}$$

Die letzte Gleichung ist namentlich interessant, sie giebt die Energieänderung durch die Aenderung der Entropie und der äusseren Arbeit. Da dU und dS, wie bemerkt, analytische vollständige Differentiale sind, so setzen sich die unvollständigen Differentiale $\vartheta\,dS$ und dW stets zu einem vollständigen Differential zusammen. Ist ϑ constant während des Vorganges, der Vorgang also ein isothermischer, so giebt auch $\vartheta\,dS$ ein vollständiges Differential, folglich muss dann auch dW ein vollständiges Differential sein.

Isothermische Vorgänge sind nur möglich, wenn dabei die Aenderung der äusseren Arbeit Null oder ein vollständiges Differential ergiebt.

In dem hier behandelten Falle sollte $dW = p\,dv$ sein, dieses ist allgemein kein vollständiges Differential, da aber für eine constante Temperatur p mit Hülfe der Zustandsgleichung sich allein als Function von v darstellen lässt, und $f(v)\,dv$ ein vollständiges Differential ist, so lässt dieser Fall auch isothermische Vorgänge zu.

Umgekehrt kann man sagen: Da erfahrungsmässig isothermische Vorgänge unter Arbeitsleistung gegen gleichmässigen Druck existiren, so ist zu schliessen, dass es eine Zustandsgleichung zwischen Druck, Temperatur und Volumen giebt.

Für isothermische Vorgänge ist also:

$$69_3) \qquad dU = d(J\vartheta S - W).$$

Da wir S und W beliebig um Constanten vermehren können, ohne den Ausdruck rechts zu ändern, so ist U für diesen Fall:

$$70) \qquad U = J\vartheta S - W + \alpha + \beta\vartheta,$$

wo α und β willkürliche Constanten bedeuten.

Ferner haben wir für die Aenderung der äusseren Arbeit die beiden Ausdrücke:

$$\text{O}_1) \quad \begin{cases} 71_1) & dW = J\,dQ - dU, \\ 71_2) & dW = J\vartheta\,dS - dU, \\ & \quad = d(J\vartheta S - U) - JS\,d\vartheta. \end{cases}$$

Setzen wir

$$\text{P)} \qquad F = U - J\vartheta S,$$

so wird

$$\text{O}_2) \quad 71_3) \qquad dW = -dF - JS\,d\vartheta.$$

Bei einem isothermischen Vorgange ist $d\vartheta = 0$, somit für diesen Fall

$$72) \qquad dW = -dF,$$

dF ist ein vollständiges Differential. Von Kräften, welche so beschaffen sind, dass die von ihnen geleistete Arbeit durch das Integral eines

vollständigen Differentials berechnet werden kann, sagt man, sie hätten ein Potential, welches eben das Integral ist. Demnach spielt F die Rolle eines Potentials. Man nennt diese Function:

$$\text{P)} \quad F = U - J\vartheta S,$$

das thermodynamische Potential für isothermische Vorgänge, es ist eine Energie. Fassen wir eine Energie als frei auf, wenn sie ganz in äussere Arbeit umgewandelt werden kann, so ist F die freie Energie für isothermische Vorgänge. Der letztere Name rührt von Helmholtz her, der erstere ist von Gibbs und Duhem in die Wissenschaft eingeführt. Wir haben aber:

$$73) \qquad W - W_0 = - F + F_0 + \alpha' + \beta'\vartheta,$$

wo α' und β' willkürliche Constanten sind.

Aus der Definition von F ergiebt sich:

$$74) \qquad U - F = J\vartheta S.$$

Nun ist U die gesammte innere Energie, F die freie Energie, die Differenz $U - F$ kann also als gebundene Energie bei isothermischen Vorgängen bezeichnet werden, wie dies von Helmholtz geschehen ist, und es ist die gebundene Energie proportional der Entropie bei der betreffenden Temperatur, abgesehen von einer willkürlichen linearen Function von ϑ.

Die Function F und eine ihr analoge haben jedoch eine über das Bereich der isothermischen Vorgänge weit hinausgehende Bedeutung, auf welche eben Gibbs und Duhem besonders hingewiesen haben. Am einfachsten gelangt man hierzu, wie mir scheint, auf folgendem Wege. Für Vorgänge, mit denen wir es hier zu thun haben, wo die Arbeit also in der Ueberwindung eines äusseren Druckes besteht, ist

$$J\vartheta\left[\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_v d\vartheta + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta dv\right] = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v d\vartheta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta + p\right] dv,$$

somit:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v - J\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_v = 0,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta + p - J\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta = 0.$$

Setzen wir in der ersten dieser beiden Gleichungen:

$$\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_v = \left(\frac{\partial(\vartheta S)}{\partial \vartheta}\right)_v - S,$$

und beachten, dass in der zweiten Gleichung, weil ϑ und v unabhängige Variabeln sind:

$$\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial(\vartheta S)}{\partial v}\right)_\vartheta$$

ist, so gehen obige Gleichungen über in:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v - J\left(\frac{\partial(\vartheta S)}{\partial \vartheta}\right)_v = -JS,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta - J\left(\frac{\partial(\vartheta S)}{\partial v}\right)_\vartheta = -p,$$

oder:

$$Q_1) \begin{cases} 75) \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v = -JS, \\ 76) \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta = -p. \end{cases}$$

Die erste Gleichung giebt die Entropie, die zweite den Druck als negativen Differentialquotienten des thermodynamischen Potentials F.

Nehmen wir ferner p und ϑ als unabhängige Variabele, so ist

$$J\vartheta\left[\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\vartheta dp\right]$$

$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p + p\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right] d\vartheta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta + p\frac{\partial v}{\partial p}\right] dp,$$

somit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p - J\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_p = 0,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta - J\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\vartheta = 0.$$

Da p und ϑ unabhängige Variabele sind, haben wir $p\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \left(\frac{\partial(pv)}{\partial \vartheta}\right)_p$ und analog $\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial(\vartheta S)}{\partial p}\right)_\vartheta$, ferner ist $p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_\vartheta - v$, und endlich $\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_p = \left(\frac{\partial(\vartheta S)}{\partial \vartheta}\right)_p - S$, somit wird

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta}(U - J\vartheta S + pv)_p = -JS,$$

$$\frac{\partial}{\partial p}(U - J\vartheta S + pv)_\vartheta = +v.$$

Setzen wir

$$R) \quad U - J\vartheta S + pv = \Phi,$$

so ergiebt sich also:

$$Q_2) \begin{cases} 77) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p = -JS, \\ 78) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\vartheta = +v, \end{cases}$$

zwei Gleichungen, welche die Entropie und das Volumen durch partielle Differentialquotienten einer Function Φ darstellen.

Φ ist eine Function genau der nämlichen Art wie F, man nennt sie deshalb ebenfalls thermodynamisches Potential. Da die Entropie sowohl durch F als durch Φ ausdrückbar ist, und zwar immer durch den Differentialquotienten nach der Temperatur, im ersten Falle aber für constantes Volumen, im zweiten für constanten Druck, so kann man F als thermodynamisches Potential für constantes Volumen, Φ als thermodynamisches Potential für constanten Druck bezeichnen, und es ist

$$\text{S)} \quad \Phi = F + pv.$$

Man wäre versucht, es nun auch noch mit dem dritten paar Variabeln, p, v, zu versuchen, neue entscheidende Formeln kommen aber nicht zum Vorschein.

Nunmehr haben wir noch, nach 74) und 75):

$$\text{T}_1) \quad U = F - \vartheta \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v,$$

und nach Q) und 77):

$$U = \Phi - \vartheta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p - pv,$$

somit nach 78):

$$\text{T}_2) \quad U = \Phi - \vartheta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p - p \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\vartheta.$$

Beachtet man, dass p und v vermittelst 76) und 78) durch die Functionen F und Φ bestimmt sind, dass vermittelst der Zustandsgleichung ϑ als Function von p und v dargestellt werden kann, so ergiebt sich, dass alle in der Thermodynamik in Frage kommenden Grössen durch die thermodynamischen Potentiale sich ausdrücken lassen. Ich gehe jedoch hierauf an dieser Stelle nicht weiter ein (s. Abschnitt 19).

18. Vorgänge besonderer Art (adiabatische und andere).

In besonderem Falle sei erstens der Körper während der Aenderung, die sein Zustand erfährt, von einer Hülle umgeben, durch die Wärme weder aus ihm in die Umgebung, noch in ihn aus der Umgebung dringen kann. Der Vorgang soll also ein adiabatischer sein.

Wir haben dann:

$$1') \qquad dQ = 0,$$

also für reversible Vorgänge:

$$2') \qquad dS = 0.$$

Adiabatische reversible Vorgänge sind also stets auch isentropisch. Die Entropie eines Körpers bleibt also ungeändert, wenn die reversible Verwandlung, die der Körper durchmacht, mit keinem Wärmeaustausch verbunden ist.

Weiter ist dann stets (unabhängig von der Umkehrbarkeit):

$3_1'$) $$dU + dW = 0,$$

also

$3_2'$) $$dU = -dW.$$

In adiabatischen Vorgängen geschieht die äussere Arbeitsleistung auf Kosten der inneren Energie, und die Zunahme der Energie auf Kosten äusserer Arbeitsleistung.

Zugleich sieht man, dass dW ein vollständiges Differential sein muss, da dU ein solches ist. Geschieht die Arbeitsleistung durch Ueberwindung eines Druckes p, so dass $dW = p\,dv$ ist, so muss also p eine Function von v allein sein. Da nun ϑ variabel sein kann, so folgt hieraus, es muss noch eine Gleichung zwischen p, v, ϑ geben, mit Hülfe deren ϑ eliminirt werden kann.

Wir haben nun zufolge den Gleichungen unter D_2) im Abschnitt 16

4') $$c_v\,(d\vartheta) = -\,c_\vartheta\,(dv),$$

5') $$c_p\,(d\vartheta) = -\,\gamma_\vartheta\,(dp),$$

6') $$\gamma_v\,(dp) = -\,\gamma_p\,(dv).$$

Zunächst zeigen diese Gleichungen, dass in adiabatischen Vorgängen stets Temperatur, Druck und Volumen sich zugleich ändern müssen, denn wäre eines der Differentiale Null, so müssten alle Null sein, es fände also überhaupt nichts statt.

Ferner folgt aus den Gleichungen unter L_1) in Abschnitt 16 und den obigen Gleichungen 4) bis 5):

7') $$Jc_v = -\,\vartheta\,\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,\frac{(dv)}{(d\vartheta)},$$

8') $$Jc_p = +\,\vartheta\,\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\,\frac{(dp)}{(d\vartheta)},$$

9') $$J\gamma_v = -\,\vartheta\,\frac{(dv)}{(d\vartheta)},$$

10') $$J\gamma_p = +\,\vartheta\,\frac{(dp)}{(d\vartheta)},$$

wozu noch die gewöhnlichen Gleichungen für c_ϑ und γ_ϑ kommen. Mit Hülfe eines adiabatischen Vorganges lassen sich also alle Wärmen c und γ ermitteln, wobei die total geschriebenen, in runde Klammern gesetzten Differentiale sich auf Aenderungen während dieses adiabatischen Vorganges beziehen, also beispielsweise $\frac{(dv)}{(d\vartheta)}$ die Ausdehnung für Aenderung der Temperatur um eine Temperatureinheit bedeutet, während diese Temperaturänderung nicht durch Wärmezufuhr, sondern durch den Vorgang im Körper selbst bewirkt wird, eine Ausdehnung, die von der normalen $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$

durchaus verschieden sein kann. Aus den obigen Gleichungen ergiebt sich noch:

$$11') \qquad \frac{c_p}{c_v} = -\frac{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\frac{(dp)}{(d\vartheta)}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{(dv)}{(d\vartheta)}} = \frac{\partial v}{\partial p}\frac{\frac{(dp)}{(d\vartheta)}}{\frac{(dv)}{(d\vartheta)}},$$

eine Gleichung, die bei Gasen zur Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen Anwendung findet. Endlich ist noch

$$12') \qquad J(c_p - c_v) = \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{(dv)}{(d\vartheta)} + \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\frac{(dp)}{(d\vartheta)}\right).$$

In der Form geschrieben:

$$12_2') \qquad J(c_p - c_v)(d\vartheta) = \vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial v}(dv) + \frac{\partial v}{\partial \vartheta}(dp)\right),$$

ist das eine Differentialgleichung zwischen p, v und ϑ; eliminirt man mit Hülfe der gewöhnlichen Zustandsgleichung eine der Variabeln, und integrirt, so resultirt eine neue Gleichung zwischen den beiden anderen Variabeln, die adiabatische Zustandsgleichung, die neben der gewöhnlichen Zustandsgleichung besteht.

Zweitens handele es sich um einen Vorgang ohne Aenderung der inneren Energie, um einen isenergischen oder isodynamischen, es sei also $dU = 0$, dann ist:

$$13') \qquad J\,dQ = dW.$$

Die ganze Wärme wird in der äusseren Arbeitsleistung verbraucht. Ist diese Arbeit $p\,dv$, so wäre hiernach:

$$14') \qquad J\,dQ = p\,dv.$$

Die Gleichung

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)d\vartheta + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)dv = 0$$

zeigt, dass auch in einem solchen Vorgange sich jedenfalls Temperatur, Druck und Volumen alle drei zugleich ändern müssen, wenn nicht zufällig $\frac{\partial U}{\partial v}$ von selbst 0 ist (wie bei idealen Gasen). Die Wärmen c, γ erhalten wir aus den Gleichungen für c_ϑ, γ_ϑ, und den aus D_2) folgenden:

$$15') \qquad \frac{1}{J}p[dv] = c_v[d\vartheta] + c_\vartheta[dv],$$

$$16') \qquad \frac{1}{J}p[dv] = c_p[d\vartheta] + \gamma_\vartheta[dp],$$

$$17') \qquad \frac{1}{J}p[dv] = \gamma_v[dp] + \gamma_p[dv],$$

oder:

$$18') \qquad Jc_v = (p - Jc_\vartheta)\frac{[dv]}{[d\vartheta]},$$

das heisst:

19′) $$Jc_v = \left(p - \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right) \frac{[dv]}{[d\vartheta]},$$

20′) $$Jc_p = p \frac{[dv]}{[d\vartheta]} + \vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \frac{[dp]}{[d\vartheta]},$$

21′) $$J\gamma_p = p \frac{\partial \vartheta}{\partial v} \frac{[dv]}{[d\vartheta]} + \vartheta \frac{[dp]}{[d\vartheta]},$$

22′) $$J\gamma_v = \left(p \frac{\partial \vartheta}{\partial p} - \vartheta\right) \frac{[dv]}{[d\vartheta]}.$$

Also auch ein isodynamischer Vorgang ist geeignet, die Wärmen c und γ zu ermitteln. Zu beachten ist aber, dass die in eckige Klammern gesetzten geraden Differentiale die Aenderungen der betreffenden Grössen nur in diesem besonderen, isodynamischen Vorgange bedeuten. Endlich haben wir:

23′) $$dS = \frac{1}{J} \frac{p\,dv}{\vartheta},$$

wonach also für diesen Fall $\frac{p\,dv}{\vartheta}$ eine integrable Grösse, das heisst $\frac{p}{\vartheta}$ eine Function von v sein muss. Selbstverständlich giebt es auch hier eine besondere Zustandsgleichung, die isodynamische Zustandsgleichung. Der dritte Fall wäre

$$dW = 0,$$

wenn also im Vorgange äussere Arbeit nicht geleistet wird. Wir hätten dann:

24′) $$JdQ = dU.$$

Die ganze zugeführte Wärme wird zur Vermehrung der inneren Energie verwendet. Einen solchen Vorgang können wir einen anergischen nennen, er ist entweder apiestisch oder isometrisch. Ist der Vorgang reversibel, so wird

25′) $$JdS = \frac{dU}{\vartheta}.$$

Da nun dS ein vollständiges Differential ist, so muss in diesem Falle nicht allein dU ein solches sein (was es stets ist), sondern auch $\frac{dU}{\vartheta}$.

Die weitere Betrachtung erfordert die Zerlegung in Unterfälle. Handelt es sich wieder nur um Arbeitsleistungen gegen einen äusseren Druck, so dass $dW = p\,dv$ ist, so wäre hiernach

$$p\,dv = 0,$$

also entweder $p = 0$, der Vorgang apiestisch, oder $dv = 0$, der Vorgang isometrisch.

Im ersten Unterfalle $p = 0$ befände sich der Körper in einem absolut leeren Raume, auf seiner Oberfläche lastete gar kein Druck, dann wäre auch $dp = 0$ und, wenn wir apiestische Aenderungen durch Accente symbolisiren, zufolge der Gleichungen F) in Abschnitt 16:

$$d\vartheta' = \frac{\partial \vartheta}{\partial v}\, dv',$$

26′)

$$dv' = \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\, d\vartheta',$$

also:

$$dU' = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right] d\vartheta',$$

27′)

$$dU' = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta',$$

$$dU' = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\, d\vartheta'.$$

Da in diesem Falle die Zustandsgleichung nur eine Function von v und ϑ ist, ergiebt sich aus diesen Gleichungen, dass $dU' = f(\vartheta)\, d\vartheta'$ ist, worin $f(\vartheta)$ nur von ϑ abhängt, folglich ist $\frac{dU}{\vartheta}$ in der That integrabel und der Vorgang möglich. dS' ist darum auch nur eine Function von ϑ, und demnach sind die Energieänderung und die Entropieänderung nur abhängig von der Anfangs- und Endtemperatur..

Für diesen Fall ist auch:

28′) $$F = \Phi,$$

sind also die beiden thermodynamischen Potentiale gleich und können ebenfalls als Functionen nur von ϑ dargestellt werden. Ich komme auf diesen Fall und seine Modificationen später zurück.

Im zweiten Unterfall würde

$$dv = 0$$

sein, der Körper wäre absolut unausdehnbar oder befände sich in unausdehnbarer Hülle eingeschlossen, der Vorgang wäre isometrisch. Dann ist, indem isometrische Aenderungen in gewundene Klammern gesetzt werden:

$$\{dU\} = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v \{d\vartheta\},$$

29′)

$$\{dU\} = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p \{d\vartheta\} + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta \{dp\},$$

$$\{dU\} = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v \{dp\},$$

und da auch:

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\{d\vartheta\} + \frac{\partial v}{\partial p}\{dp\} = 0,$$

somit

$$\{dp\} = -\frac{\overline{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}}{\overline{\frac{\partial v}{\partial p}}}\{d\vartheta\} = +\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\{d\vartheta\}$$

wird, geben die zweite und dritte Gleichung für dU auch:

30′)
$$\{dU\} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right]\{d\vartheta\},$$
$$\{dU\} = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\{d\vartheta\}.$$

Beachtet man die Definitionsgleichungen für die c und γ unter J) in Abschnitt 16, so findet sich also:

31′)
$$\{dU\} = Jc_v\{d\vartheta\},$$
$$\{dU\} = J\left(c_p + \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)\{d\vartheta\},$$
$$\{dU\} = J\gamma_v \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\{d\vartheta\},$$

und

32′)
$$\{dS\} = c_v\frac{\{d\vartheta\}}{\vartheta},$$
$$\{dS\} = \left(c_p + \gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)\frac{\{d\vartheta\}}{\vartheta},$$
$$\{dS\} = \gamma_v \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{\{d\vartheta\}}{\vartheta}.$$

Die einzige Grösse, die noch übrig bleibt, ist ϑ. Hat man $d\vartheta = 0$, so handelt es sich also **viertens um isothermische Vorgänge.** Wie wir schon wissen, ist dann die äussere Arbeit bestimmt durch ein vollständiges Differential des thermodynamischen Potentiales F, nämlich indem isothermische Aenderungen durch Ueberstreichen gekennzeichnet werden, ist:

33′)
$$\overline{dW} = -\overline{dF}.$$

Ferner haben wir:

$$\overline{dU} + p\overline{dv} = Jc_\vartheta \overline{dv},$$
$$= J\gamma_\vartheta \overline{dp},$$
$$= J(\gamma_v \overline{dp} + \gamma_p \overline{dv}).$$

und darin ist:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\overline{dp} + \frac{\partial \vartheta}{\partial v}\overline{dv} = 0, \quad \text{also} \quad \overline{dp} = -\frac{\overline{\frac{\partial \vartheta}{\partial v}}}{\overline{\frac{\partial \vartheta}{\partial p}}}\overline{dv} = +\frac{\partial p}{\partial v}\overline{dv},$$

somit

$$\overline{dU} = (Jc_\vartheta - p)\overline{dv},$$

$$34') \qquad \overline{dU} = \left(J\gamma\ \frac{\partial p}{\partial v} - p\right)\overline{dv},$$

$$\overline{dU} = \left(J\gamma_p + J\gamma_v \frac{\partial p}{\partial v} - p\right)\overline{dv},$$

und entsprechend

$$\overline{dS} = \frac{c_\vartheta\,\overline{dv}}{\vartheta},$$

$$35') \qquad \overline{dS} = \frac{\gamma_\vartheta \frac{\partial p}{\partial v}\,\overline{dv}}{\vartheta},$$

$$\overline{dS} = \frac{\gamma_p + \gamma_v \frac{\partial p}{\partial v}}{\vartheta}\,\overline{dv}.$$

Da allgemein

$$Jc_\vartheta = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta},$$

so ist

$$36') \qquad J\overline{dS} = \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,\overline{dv},$$

also muss jedenfalls v sich so ändern, dass $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\,dv$ ein vollständiges Differential ist.

Da ferner ϑ constant ist, nimmt die für das Gleichgewicht geltende Beziehung

$$JdS - \frac{dU + p\,dv}{\vartheta} = 0$$

für isothermische Vorgänge die Form an:

$$J\overline{d(\vartheta S - U)} - p\overline{dv} = 0$$

oder

$$37') \qquad \overline{dF} + p\overline{dv} = 0,$$

wie wir schon wissen.

Aendert sich auch der Druck nicht, handelt es sich also um einen isothermisch-isopiestischen Vorgang, so wird $p\,dv = d(pv)$, somit die Gleichgewichtsbedingung

$$\overline{d(F + pv)} = 0$$

oder

$$38') \qquad \overline{d\Phi} = 0.$$

Das thermodynamische Potential Φ hat für isothermisch-isopiestische Vorgänge im erreichten Gleichgewicht einen Grenzwerth.

Denken wir uns, dass das System ohne Aenderung von Druck und Temperatur aus dem Zustande, in dem es sich befindet, in einen anderen mit den Bedingungen, denen es unterworfen ist, verträglichen Zustand übergeht, so ist also die dabei eintretende virtuelle Variation des thermodynamischen Potentials Φ

39') $$\delta\Phi = 0; \quad \delta p = \delta\vartheta = 0.$$

19. Erweiterung auf neue Variabeln.

Wenn die Arbeit gegen einen gleichmässigen Druck geleistet wird, können wir die Hauptgleichungen darstellen durch das System

$$A_3)\begin{cases} 79) & dU = JdQ - dW, \\ 80) & dW = p\,dv, \\ 81) & dQ = \vartheta\,dS, \quad \text{also auch} \\ 82) & dU = J\vartheta\,dS - p\,dv. \end{cases}$$

Nun sind die Variabeln, welche durch den Zustand des Körpers bestimmt werden, p, v, ϑ, U, S, F, Φ, Druck, Volumen, Temperatur, Energie, Entropie und die beiden Potentiale. Zwischen diesen müssen fünf endliche Beziehungen bestehen, so dass immer nur zwei von ihnen willkürlich sind. Bis jetzt haben wir als willkürliche Variabele immer nur zwei derjenigen betrachtet, welche in der eigentlichen Zustandsgleichung enthalten sind. Aber nichts hindert, die anderen vier Grössen U, S, F und Φ ebenfalls hierzu zu benutzen. Wir hätten hiernach zu den Variabelnpaaren

$$p, v; \quad p, \vartheta; \quad \vartheta, v$$

noch die

$$p, U; \quad p, S; \quad p, F; \quad p, \Phi; \quad \vartheta, U; \quad \vartheta, S; \quad \vartheta, F; \quad \vartheta, \Phi;$$
$$v, U; \quad v, S; \quad v, F; \quad v, \Phi; \quad U, S; \quad U, F; \quad U, \Phi; \quad S, F; \quad S, \Phi; \quad F, \Phi.$$

Von diesen Variabelnpaaren sind drei in den obigen Gleichungen von vornherein enthalten, also anscheinend von besonderer Bedeutung, nämlich v, S; v, U; U, S. Nehmen wir erst das Paar v, S, so bietet sich sofort die Gleichung 82) dar. Da nun allgemein

83) $$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S dv$$

ist, so setzen wir zufolge 82):

$$U_1)\begin{cases} 83) & J\vartheta = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v, \\ 84) & p = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S, \end{cases}$$

das heisst, die Temperatur ist gleich der Zunahme der

Energie für eine Zunahme der Entropie um eine Einheit bei constantem Volumen, der Druck ist gleich der Abnahme der Energie für die Zunahme des specifischen Volumens um eine Einheit bei constanter Entropie. Ferner haben wir

$$U_1)\quad \begin{cases} 85)\quad dW = p\,dv = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S dv, \\ 86)\quad dQ = \vartheta dS = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS. \end{cases}$$

Das zweite Paar sei v und U. Wir haben erst

$$J dS = \frac{dU + p\,dv}{\vartheta},$$

also wird wegen

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v dU + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U dv$$

$$U_2)\quad \begin{cases} 87)\quad \frac{1}{\vartheta} = J\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v, \text{ oder } \vartheta = \frac{1}{J\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v}, \\ 88)\quad \frac{p}{\vartheta} = J\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U, \text{ oder } p = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v}, \\ 89)\quad dW = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v} dv, \\ 90)\quad J dQ = dU + \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v} dv. \end{cases}$$

Das dritte Paar sollte U und S sein. Aus 82) folgt

$$dv = \frac{J\vartheta dS - dU}{p},$$

somit wegen

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial U}\right)_S dU + \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_U dS$$

$$U_3)\quad \begin{cases} 91)\quad \frac{1}{p} = -\left(\frac{\partial v}{\partial U}\right)_S, \text{ oder } p = -\frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial U}\right)_S}, \end{cases}$$

$$U_3)\quad \begin{cases} 92)\ \dfrac{J\vartheta}{p} = \left(\dfrac{\partial v}{\partial S}\right)_U, \qquad \text{oder} \quad J\vartheta = -\dfrac{\left(\dfrac{\partial v}{\partial S}\right)_U}{\left(\dfrac{\partial v}{\partial U}\right)_S}, \\ 93)\ dW = J\vartheta\, dS - dU, \\ 94)\ dQ = J\vartheta\, dS = -\dfrac{\left(\dfrac{\partial v}{\partial S}\right)_U}{\left(\dfrac{\partial v}{\partial U}\right)_S} dS. \end{cases}$$

Die anderen Variabelnpaare kommen in den thermodynamischen Gleichungen nicht vor, ihre Benutzung ergiebt darum auch nicht so einfache Beziehungen.

Führen wir aber in die thermodynamischen Gleichungen zunächst die freie Energie F ein, so bieten sich weitere Variabelnpaare zur Anwendung dar. Wir haben wegen 71_3) in Abschnitt 17

$$dF = -JSd\vartheta - p\,dv.$$

Das nächste Paar, das sich darbietet, ist alsdann ϑ, v, dieses haben wir zwar schon verwendet, doch stellen wir des Folgenden wegen die Gleichungen zusammen. Es ist

$$U_4)\quad \begin{cases} 95)\ JS = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v \text{ und } U = F - \vartheta\left(\dfrac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v = -\vartheta^2\left(\dfrac{\partial \dfrac{F}{\vartheta}}{\partial \vartheta}\right)_v, \\ 96)\ p = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta, \\ 97)\ dW = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta dv, \\ 98)\ dQ = -\vartheta d\left[\left(\dfrac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_v\right]. \end{cases}$$

Die ersten beiden Gleichungen sind dieselben wie die 75), 76) in Abschnitt 17.

Das Variabelnpaar ϑ, F ergiebt

$$dv = -\frac{dF + JSd\vartheta}{p},$$

also nach bisheriger Schlussweise

$$U_5)\quad \begin{cases} 99)\ \dfrac{1}{p} = -\left(\dfrac{\partial v}{\partial F}\right)_\vartheta, \quad \text{oder} \quad p = -\dfrac{1}{\left(\dfrac{\partial v}{\partial F}\right)_\vartheta}, \end{cases}$$

$$U_5)\begin{cases} 100) \quad \dfrac{JS}{p} = -\left(\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_F, \text{ oder } JS = +\dfrac{\left(\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_F}{\left(\dfrac{\partial v}{\partial F}\right)_\vartheta} \\ \qquad\qquad \text{und } U = F + \vartheta\dfrac{\left(\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_F}{\left(\dfrac{\partial v}{\partial F}\right)_\vartheta}, \\ 101) \quad dW = -dF - JS\,d\vartheta = -dF - \dfrac{\left(\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_F}{\left(\dfrac{\partial v}{\partial F}\right)_\vartheta} d\vartheta, \\ 102) \quad JdQ = +\vartheta\, d\left[\dfrac{\left(\dfrac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_F}{\left(\dfrac{\partial v}{\partial F}\right)_\vartheta}\right]. \end{cases}$$

Für v und F als Variabele ergiebt sich

$$d\vartheta = -\frac{dF + p\,dv}{JS},$$

somit

$$U_6)\begin{cases} 103) \quad JS = -\dfrac{1}{\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial F}\right)_v} \text{ und } U = F - \dfrac{\vartheta}{\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial F}\right)_v}, \\ 104) \quad \dfrac{p}{JS} = -\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_F, \text{ oder } p = +\dfrac{\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_F}{\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial F}\right)_v}, \\ 105) \quad dW = +\dfrac{\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_F}{\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial F}\right)_v} dv, \\ 106) \quad JdQ = -\vartheta\, d\left[\dfrac{1}{\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial F}\right)_v}\right]. \end{cases}$$

Analoge Gleichungen kann man ableiten, wenn das thermodynamische Potential Φ eingeführt wird.

Indem man nämlich $p\,dv = d(p\,v) - v\,dp$ setzt, wird

$$dU - Jd(\vartheta S) + d(pv) = -JSd\vartheta + v\,dp,$$

oder zufolge R) im Abschnitt 16

$$d\Phi = -JSd\vartheta + vdp.$$

Die Variabelnpaare, die jetzt zur Verfügung stehen, sind p, ϑ; Φ, ϑ und Φ, p, und es ist:

ϑ, p-Variabele.

$$U_7)\begin{cases} 107) & JS = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\right)_p \text{ und } U = \Phi - \vartheta\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\right)_p - p\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_\vartheta, \\ 108) & v = +\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_\vartheta, \\ 109) & dW = pd\left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_\vartheta\right], \\ 110) & JdQ = -\vartheta d\left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta}\right)_p\right]. \end{cases}$$

Die Gleichungen 107) und 108) sind dieselben wie die Gleichungen 77) und 78) in Abschnitt 17.

ϑ, Φ-Variabele.

$$U_8)\begin{cases} 111) & v = \dfrac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial\Phi}\right)_\vartheta}, \\ 112) & JS = \dfrac{\left(\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\right)_\Phi}{\left(\frac{\partial p}{\partial\Phi}\right)_\vartheta} \text{ und } U = \Phi + \dfrac{\vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\right)_\Phi}{\left(\frac{\partial p}{\partial\Phi}\right)_\vartheta} - \dfrac{p}{\left(\frac{\partial p}{\partial\Phi}\right)_\vartheta}, \\ 113) & dW = pd\left[\dfrac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial\Phi}\right)_\vartheta}\right], \\ 114) & JdQ = \vartheta d\left[\dfrac{\left(\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\right)_\Phi}{\left(\frac{\partial p}{\partial\Phi}\right)_\vartheta}\right]. \end{cases}$$

p, Φ-Variabele.

$$U_9)\begin{cases} 115) & JS = -\dfrac{1}{\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial\Phi}\right)_p} \text{ und } U = \Phi - \dfrac{\vartheta}{\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial\Phi}\right)_p} + p\dfrac{\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\right)_\Phi}{\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial\Phi}\right)_p}, \end{cases}$$

$$U_9)\quad \begin{cases} 116) \quad v = -\dfrac{\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{\Phi}}{\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial \Phi}\right)_{p}}, \\ 117) \quad dW = -p\,d\left[\dfrac{\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_{\Phi}}{\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial \Phi}\right)_{p}}\right], \\ 118) \quad J\,dQ = -\vartheta\,d\left[\dfrac{1}{\left(\dfrac{\partial \vartheta}{\partial \Phi}\right)_{p}}\right]. \end{cases}$$

Alle diese neun Gleichungssysteme haben das Charakteristische, dass sie zur Kenntniss aller zu bestimmenden Grössen ausser den betreffenden Variabeln und deren Aenderungen, die selbstverständlich gegeben sein müssen, nur noch eine Grösse als Function dieser Variabeln erfordern, nämlich

die Variabeln: vS, vU, US, $v\vartheta$, ϑF, vF, ϑp, $\vartheta \Phi$, $p\Phi$
die Grösse: U, S, v, F, v, ϑ, Φ, p, ϑ,

und das ist offenbar von der grössten Bedeutung, da es das, was man kennen muss, auf das Geringstmögliche beschränkt. Es ordnen sich die sieben in Frage kommenden Variabeln in drei Gruppen zu je dreien, nämlich U, S, v; v, F, ϑ; ϑ, p, Φ. Sind zwei in einer der Gruppen mit ihren Variationen gegeben, so bedarf es nur noch der Kenntniss der dritten als Function dieser zwei. Kurz ausgedrückt können wir sagen:

Es giebt drei Gruppen zu je drei Grössen, deren Kenntniss genügt, um alle Fragen, die Thermodynamik eines homogenen Körpers betreffend, zu erledigen, und die zu besonders einfachen Beziehungen führen.

Greift man aus einer Gruppe in eine andere über, so sind die Beziehungen viel complicirter.

Besonders bemerkenswerth ist das System U_1) wegen seiner ausserordentlichen Einfachheit, dann aber ist die Ueberlegenheit der Systeme, welche die thermodynamischen Potentiale enthalten, über die anderen unverkennbar, denn sie geben auch für die Energie endliche Gleichungen, während die anderen nur die Differentiale geben. Von allen Systemen die bedeutungsvollsten sind vielleicht die U_4) und U_7), deren Beziehungen zum Theil schon im Abschnitt 17 behandelt sind.

Noch ist das letzte Variabelnpaar von Interesse, F, Φ. Dieses giebt zunächst

$$\Phi - F = pv,$$

also unmittelbar den Werth von pv, d. h., die Differenz der Potentiale Φ und F ist gleich der Arbeit, welche der Körper leistet, wenn er unter constantem Druck von unendlicher Kleinheit zu seinem Volumen v anwächst.

Giebt es Körper, für welche ϑ als Function vom Product pv sich bestimmt, so ist für diese auch ϑ durch $\Phi - F$ zu berechnen, oder wie wir auch umgekehrt sagen können, $\Phi - F$ ist für solche Körper eine Function nur von der Temperatur.

Das ist von Wichtigkeit, weil wir in der That Körper kennen, für welche dieses mit sehr grosser Annäherung zutrifft, die Gase und Dämpfe. Thermodynamisch aber giebt dieses Variabelnpaar nichts.

Ueberhaupt können die Variabelnpaare, welche nur in endlichen Beziehungen zu einander stehen, wie F und U, F und S, Φ und U, Φ und S, F und Φ, keine thermodynamische Gleichungen ergeben, weil sie eben nicht auf Veränderungen begründet sind, sondern bestehende Zustände betreffen. Lediglich endliche Gleichungen für gewisse Grössen kann man aus ihnen ableiten, wie die obige für pv oder wie die folgenden:

$$\frac{U - F}{J\vartheta} = S,$$

$$F + J\vartheta S = U, \text{ u. s. f.,}$$

die alle in den Definitionsgleichungen für F und Φ enthalten sind.

Durch die Functionen F und Φ lassen sich auch die specifischen Wärmen ausdrücken. Es ist

119) $$c_v = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2}\right)_v,$$

120) $$c_p = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \vartheta^2}\right)_p.$$

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass, wenn das gerade vorliegende Problem es verlangt, auch irgend welche andere Variabelnpaare eingeführt werden können, als die hier behandelten. Bezeichnen wir ein beliebiges Variabelnpaar durch x, y, so haben wir:

V)
$$\begin{cases} 121)\ JdQ - dW = \dfrac{\partial U}{\partial x}dx + \dfrac{\partial U}{\partial y}dy, \\ 122)\ dW = p\left(\dfrac{\partial v}{\partial x}dx + \dfrac{\partial v}{\partial y}dy\right), \\ 123)\ dQ = \vartheta\left(\dfrac{\partial S}{\partial x}dx + \dfrac{\partial S}{\partial y}dy\right), \\ 124)\ dU = \left(J\vartheta\dfrac{\partial S}{\partial x} - p\dfrac{\partial v}{\partial x}\right)dx + \left(J\vartheta\dfrac{\partial S}{\partial y} - p\dfrac{\partial v}{\partial y}\right)dy. \end{cases}$$

Hieraus folgen, wenn

$$\frac{\partial U}{\partial x} = U_x, \qquad \frac{\partial U}{\partial y} = U_y;$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = v_x, \qquad \frac{\partial v}{\partial y} = v_y;$$

$$\frac{\partial S}{\partial x} = S_x, \qquad \frac{\partial S}{\partial y} = S_y$$

gesetzt wird, die Beziehungen

$$\text{W)} \begin{cases} 125) & U_x = J\vartheta S_x - p v_x, \\ 126) & U_y = J\vartheta S_y - p v_y, \\ 127) & \dfrac{\partial (J\vartheta S_x - p v_x)}{\partial y} = \dfrac{\partial (J\vartheta S_y - p v_y)}{\partial x}, \\ 128) & \dfrac{\partial S_x}{\partial y} = \dfrac{\partial S_y}{\partial x}, \end{cases}$$

Gleichungen, welche zu früheren Beziehungen zurückführen, sobald man x, y mit einem der früher gewählten Paare von Variabeln identificirt.

Alle bisherigen besonderen Gleichungen bezogen sich nur auf zwei unabhängige Variabeln. Wie aber unter Umständen nur eine Variabele zu berücksichtigen ist, durch welche dann alle anderen bestimmt sind, so kann es auch vorkommen, dass mehr als zwei Grössen unabhängig von einander sich verändern. Alsdann ist immer auf die allgemeineren Gleichungen unter A_3) zurückzugehen. Jede der darin vertretenen Grössen S, U, v u. s. f. ist dann eine Function dieser Variabeln. Nennen wir diese $x_1, x_2, \ldots, x_n$, so hätten wir

$$dS = \frac{\partial S}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial S}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial S}{\partial x_n} dx_n = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \frac{\partial S}{\partial x_\alpha} dx_\alpha,$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial U}{\partial x_n} dx_n = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \frac{\partial U}{\partial x_\alpha} dx_\alpha,$$

$$dv = \frac{\partial v}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial v}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial v}{\partial x_n} dx_n = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \frac{\partial v}{\partial x_\alpha} dx_\alpha,$$

und es wären

$$\text{A}_4) \begin{cases} dQ = \vartheta \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \frac{\partial S}{\partial x_\alpha} dx_\alpha, \\ dU = J\vartheta \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \frac{\partial S}{\partial x_\alpha} dx_\alpha - p \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \frac{\partial v}{dx_\alpha} dx_\alpha, \\ dW = p \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \frac{\partial v}{\partial x_\alpha} dx_\alpha \end{cases}$$

die thermodynamischen Gleichungen. Aus der zweiten Gleichung würde beispielsweise folgen, wenn die sämmtlichen x wirklich von einander unabhängig sind,

$$129) \qquad \frac{\partial U}{\partial x_a} = J\vartheta \frac{\partial S}{\partial x_a} - p \frac{\partial v}{\partial x_a}, \qquad a = 1, 2, \ldots, n,$$

was n Gleichungen ergiebt, aus denen dann weiter resultirt:

$$130) \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial x_a \partial x_b} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_b \partial x_a}.$$

Im Wesentlichen bleibt also alles ungeändert, nur die Zahl der Gleichungen vermehrt sich entsprechend der Zahl der unabhängigen Variabeln. Sind die x nicht alle von einander unabhängig, sondern durch Gleichungen von der Form

$$f_1(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0, \quad f_2(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0, \ldots,$$
$$f_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0$$

verbunden, so hat man zuvörderst mit Hülfe der Beziehungen

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial f_1}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f_1}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial f_1}{\partial x_n} dx_n = 0,\\
&\frac{\partial f_2}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f_2}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial f_2}{\partial x_n} dx_n = 0,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\frac{\partial f_i}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f_i}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial f_i}{\partial x_n} dx_n = 0
\end{aligned}$$

i der Grössen $dx_1, dx_2, \ldots, dx_n$ zu berechnen und deren Werthe in die thermodynamischen Gleichungen einzusetzen.

F und Φ sind ebenfalls als Functionen der $x_1, x_2, \ldots, x_n$ anzusehen.

20. Graphische Darstellungen in der Thermodynamik.

Neben den analytischen Methoden in der Thermodynamik werden auch geometrische Versinnbildlichungen zur Anwendung gebracht. Wir verdanken ihre genaue Ausbildung insbesondere dem schon so oft genannten amerikanischen Forscher Gibbs.

Da wir jede der in Frage kommenden Grössen durch zwei Grössen auszudrücken vermögen, so haben wir es immer mit Gleichungen zwischen drei Grössen zu thun. Die allgemeinste Versinnbildlichung findet also durch Flächen statt. Wir nennen diese Flächen allgemein thermodynamische Flächen und specialisiren sie durch Hinzufügung der Grössen, auf die sie sich beziehen, z. B. thermodynamische

Druck-, Volumen-, Temperaturfläche oder Volumen-, Energie-, Entropiefläche u. s. f. Die Coordinatenaxen repräsentiren die Gesammtheit aller möglichen Werthe der betreffenden drei Grössen; jeder einzelne Punkt der Fläche entspricht einem Zustande des Körpers mit Bezug auf die als Coordinaten dargestellten besonderen Werthe der drei Grössen. Wir haben also einen Volumen-Druck-Temperatur-Raum, Volumen-Energie-Entropie-Raum u. s. f. Jeder dieser Räume enthält eine entsprechende thermodynamische Fläche. Da es sich um sieben Grössen handelt, die zu je dreien combinirt sind, so giebt es hiernach 35 solche Räume und 35 thermodynamische Flächen. Ihre allgemeine Gleichung ist

$$f(x, y, z) = 0,$$

woselbst x, y, z drei der Grössen

Druck, Volumen, Temperatur, Energie, Entropie, Potential F, Potential Φ

sind. Nicht alle diese Flächen haben für die Wissenschaft gleiche Bedeutung. In Frage kommen insbesondere diejenigen, bei welchen die im voraufgehenden Abschnitt 19 behandelten Paare unabhängiger Variabeln eine Rolle spielen, denen wir noch die allgemeine Zustandsfläche im Druck-Volumen-Temperatur-Raume zuzählen können.

Die Form dieser Flächen ist für keinen Körper genau und mit Sicherheit bekannt, nur annähernd und nur für Stücke hat sich die Gestalt derselben in einzelnen Fällen feststellen lassen. Ferner ist zu bemerken, dass wir für keine der Variabeln ihren Nullwerth erfahrungsmässig fixiren können, höchstens wäre dieses für den Druck der Fall. Ein Volumen Null ist überhaupt unmöglich, die Temperatur Null können wir auf unseren Thermometerscalen kaum angeben, Energie und Entropie und Potentiale können wir nur von willkürlichen Werthen abzählen, weil sie ja niemals selbst, sondern stets nur in ihren Differenzen gegen besondere Werthe in Frage kommen, da es sich immer um Zustandsänderungen handelt. Wir können darum auch von einem Nullpunkte des Coordinatensystems nur ideell sprechen, factisch müssen wir für diesen Nullpunkt irgend welche endliche Werthe für die Variabeln setzen, was theoretisch natürlich von gar keiner Bedeutung ist.

Wir wollen einige dieser Flächen genauer betrachten; vortheilhaft bezeichnen wir die Flächen durch ihre Variabeln, z. B. $pv\vartheta$-Fläche, vSU-Fläche u. s. f., maassgebend sind selbstverständlich die Lehren der Flächentheorie und die thermodynamischen Beziehungen. Das Axensystem denken wir uns immer so, dass zwei Axen horizontal (z. B. eine nach vorn, die andere nach rechts) laufen, die dritte vertical nach oben gerichtet ist; in der Bezeichnung der Fläche sollen die beiden ersten Buchstaben die horizontalen Axen festsetzen, der dritte Buchstabe bezieht sich dann auf die verticale Axe.

Fläche $= p v \vartheta$. Diese Fläche ist also die Zustandsfläche. Denken wir uns ihre Gleichung in der Form $\vartheta = f(p, v)$, und setzen die reciproken Werthe des Spannungscoëfficienten und des Ausdehnungscoëfficienten gleich α und β, so sind die Richtungscosinus λ, μ, ν der Normale für jeden Punkt p, v, ϑ:

$$\lambda = \frac{\alpha}{\sqrt{1 + \alpha^2 + \beta^2}}, \quad \mu = \frac{\beta}{\sqrt{1 + \alpha^2 + \beta^2}}, \quad \nu = \frac{1}{\sqrt{1 + \alpha^2 + \beta^2}},$$

also umgekehrt

$$\alpha = \frac{\lambda}{\nu}, \quad \beta = \frac{\mu}{\nu}$$

oder

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{\cos(n, \vartheta)}{\cos(n, p)}, \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{\cos(n, \vartheta)}{\cos(n, v)},$$

wo n die Normale an der Stelle $p v \vartheta$ ist. Bezeichnen wir die Neigungswinkel der Tangentialebene an der Stelle $p v \vartheta$ gegen die Horizontalrichtung in den Verticalebenen $p \vartheta$ und $v \vartheta$ (also die Winkel, welche die Schnittlinien der Tangentialebenen mit den Ebenen $p \vartheta$, $v \vartheta$ gegen die p-Axe bezw. v-Axe bilden) mit φ und χ, so ist hiernach

Spannungscoëfficient $= \cot \varphi$, Ausdehnungscoëfficient $= \cot \chi$,

und die Gleichungen 58), 59) und 61) in Abschnitt 16 ergeben noch:

$$\frac{J c_\vartheta}{\vartheta} = \cot \varphi, \quad \frac{J \gamma_\vartheta}{\vartheta} = -\cot \chi;$$

$$\frac{J(c_p - c_v)}{\vartheta} = \cot \varphi \cot \chi.$$

Die anderen Flächen sind die eigentlich thermodynamischen Flächen, sie sind alle dadurch ausgezeichnet, dass sie durch eine bestimmte Differentialgleichung charakterisirt sind, nämlich die thermodynamische Energiegleichung

$$dU = J \vartheta dS - p dv,$$

da wir die Differentiale beliebig in andere Differentiale umsetzen können.

Betrachten wir sogleich diejenige Fläche, deren Coordinatendifferentiale in der obigen Gleichung selbst enthalten sind, also

Fläche $= v S U$. Nach dem Gleichungssysteme U_1) in Abschnitt 19 haben wir

$$J \vartheta = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v,$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S.$$

Haben also φ, χ dieselbe Bedeutung wie oben, so ergiebt sich

$$J\vartheta = tg\,\chi, \quad p = -tg\,\varphi.$$

Druck und Temperatur erscheinen also als die Tangenten der Neigungswinkel der Tangentialebene an der Volumen-Entropie-Energie-Fläche gegen die Entropie- bezw. Volumenaxe (bis auf die Zeichen!).

Fläche $= v\vartheta F$. Das System U_4) in Abschnitt 19 zeigt, dass hier (bis auf die Zeichen) für die Entropie und den Druck die nämlichen Beziehungen gelten wie oben für Temperatur und Druck, es sind nur Temperatur mit Entropie, Energie mit freier Energie (Potential F) zu vertauschen.

Fläche $= p\vartheta\Phi$. Wieder gelten die nämlichen Beziehungen für die Entropie und das Volumen, zu vertauschen sind Temperatur mit Entropie, Druck mit Volumen.

Für die anderen Flächen Analoges abzuleiten, will ich unterlassen, das Vorstehende ist schon das Wichtigste. Es lehrt, dass den Flächen p, v, ϑ; v, S, U; v, ϑ, F; p, ϑ, Φ ganz besondere Bedeutung zukommt.

Noch eine andere Methode der geometrischen Darstellung ist üblich und sehr viel angewendet. Bei dieser Darstellung bedient man sich der Ebene. Man muss dann von den drei Variabeln immer eine constant halten und stellt die Beziehung zwischen den beiden anderen Variabeln durch eine Curve dar. Giebt man den ausgeschiedenen Variabeln andere und andere Werthe, so erhält man andere und andere Curven. So kann man ein ganzes System von Curven construiren, deren jede einem Werth der dritten Variabeln entspricht und die hiernach insgesammt auch die Werthe der dritten Variabeln umfassen. Je nachdem $v, p, \vartheta, U, S, F, \Phi$ constant erhalten wird, hat man Systeme isometrischer, isopiestischer, isothermischer, isenergischer (auch isodynamischer genannt), isentropischer und Niveaucurven. Die Coordinaten sind zwei der anderen Variabeln, so z. B. für isometrische Verhältnisse, $p\vartheta$ oder pU u. s. f. Hiernach haben wir Ebenen der p, v; p, ϑ; p, U; ...; F, Φ, in denen Curvensysteme für p, v; p, ϑ; p, U; ...; F, Φ liegen, die für irgend eine „andere" Grösse als Constante gezeichnet sind. Jede solche Ebene mit ihrem Curvensysteme repräsentirt alle Zustände des Körpers, und jeder Punkt auf einer Curve innerhalb eines solchen Systems einen bestimmten Zustand, bestimmt durch die Coordinaten dieses Punktes und denjenigen Werth der dritten Variabele, dem diese Curve gerade zugehört.

Will man nun eine Zustandsänderung des Körpers, einen Vorgang, den derselbe durchmacht, in einem solchen Curvensysteme versinnbildlichen, so hat man folgendermaassen zu verfahren: Es seien die Variabeln, welche den Gang einer Curve feststellen, x, y, die

Variabele, für deren einzelne constante Werthe die Curven gezeichnet sind, heisse z, jeder Curve xy entspricht ein Werth z, wir können kurz sagen, jeder Curve gehört eine Nummer z_1 oder z_2 u. s. f. an. Sind nun die Werthe, welche die Zustandsänderung bedingen,

$$x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; x_3, y_3, z_3; \ldots; x_n, y_n, z_n,$$

so sucht man auf der Curve mit der Nummer z_1 den Punkt mit den Coordinaten x_1, y_1, auf der mit der Nummer z_2 den Punkt mit den Coordinaten $x_2, y_2, \ldots$, auf der mit der Nummer z_n den Punkt mit den Coordinaten x_n, y_n. Verbindet man die so auf den einzelnen Curven erhaltenen Punkte, so repräsentirt die neue Curve den Gang der Zustandsänderung des Körpers, wir sagen kurz den Weg des Körpers.

Da, wenn die xy einmal festgestellt sind, z jede der fünf übrigen Variabeln sein darf, so kann man auf demselben Blatte fünf Curvensysteme der xy verzeichnen; jedes System entspricht einer der fünf übrigen Variabeln, und seine Curven sind nach den Werthen dieser Variabeln zu numeriren, und in jedem Systeme kann der Weg des Körpers verzeichnet werden. Wir haben also auf jedem Blatte ein Coordinatennetz, aber fünf Curvensysteme. Das Blatt bezeichnen wir nach dem Coordinatennetze, z. B. pv-Blatt, vS-Blatt u. s. f., die Curvensysteme nach der Variabeln, die jeder Curve die Nummer verleiht, z. B. ϑ-System, p-System, S-System u. s. f. (d. h. isothermisches, isopiestisches, isentropisches u. s. f. System). Wie jedem Coordinatennetze, also jedem Blatte, d. h. jedem Paare der Variabeln, fünf Curvensysteme zugehören, so gehören zu jeder Variabeln 15 Blätter. Alle isothermischen Curven also sind auf 15 Blättern verzeichnet, ebenso alle isodynamischen u. s. f.

Wir wollen auch hier einige der Curvensysteme betrachten, jedoch nur, um hervorragende Eigenschaften derselben zu ermitteln, ihre Bedeutung und ihr Werth wird wie der der thermodynamischen Flächen später in der Anwendung erst erhellen.

Das Volumen-Druck-Blatt. Isothermisches System der Zustandsgleichung. Die Variabeln sind hier v, p, die Curven sind nach Werthen der ϑ numerirt, das ganze System repräsentirt die Zustandsgleichung des Körpers. Das Coordinatennetz ist ein Druck-Volumennetz. Die erste Curve ist die für den absoluten Nullpunkt der Temperatur, nach oben hin ist die Zahl der Curven nicht begrenzt, da wir für die Temperatur keine Grenze kennen. Da wir ferner keinen Körper kennen, der das Volumen Null hat, so müssen alle diese Curven auf einer Seite der p-Axe liegen, keine Curve kann die Druckaxe schneiden. Drucke Null können wir allerdings mit sehr grosser Annäherung hervorbringen, negative Drucke aber haben nur unter gewissen besonderen Umständen einen Sinn, lassen wir diese ausser Acht, so liegen hiernach alle Curven in einem Quadranten. Die Tangente

der Winkel ihrer Tangenten mit der Druckaxe bestimmen die isothermischen Compressionscoëfficienten. Will man die Ausdehnungscoëfficienten entnehmen, so sucht man auf zwei auf einander folgenden Curven die zu demselben p gehörigen v, die Differenz dieser v dividirt durch die Differenz der Nummern der beiden Curven giebt diesen Coëfficienten. Aehnlich erhält man den Spannungscoëfficienten, indem man auf den auf einander folgenden Curven die p zu demselben v ermittelt und ihre Differenz wieder durch die Differenz der Curvennummern dividirt. Hieraus wieder erhält man mit Hülfe der bereits bekannten Gleichungen c_ϑ, γ_ϑ und $c_p - c_v$.

Wenn wir die Zustandsänderung des Körpers durch Aenderung von p, v und ϑ darstellen, so erhalten wir also dem Vorigen zu Folge eine Curve, welche im Allgemeinen das System schneiden wird. Jeder Punkt dieser Curve ist wieder definirt durch Coordinaten p, v; daraus folgt, dass die äussere Arbeit auf dem Wege der Zustandsänderung, also

$$W = \int p\, dv,$$

gleich ist dem Flächenstücke des Blattes, welches zwischen dem Wege, der Volumenaxe und den von den Enden des Weges auf diese Volumenaxe gefällten Lothen liegt. Ist der Weg in sich geschlossen, so ist die äussere Arbeit hiernach gleich dem Flächenstücke, welches von dem Wege eingefasst wird. Diese einfache Darstellung der Arbeit im isothermischen pv-Systeme ist von grossem Interesse und findet die weitgehendste Anwendung, sie ist schon sehr lange bekannt.

Bezeichnen wir den Anfangswerth der Energie mit S_0, den Endwerth mit S_1, so ist die während eines Vorganges aufgenommene Wärmemenge

$$Q = \int_{S_0}^{S_1} \vartheta\, dS = \int_{S_0}^{S_1} \left(\vartheta \frac{dS}{dv}\right) dv.$$

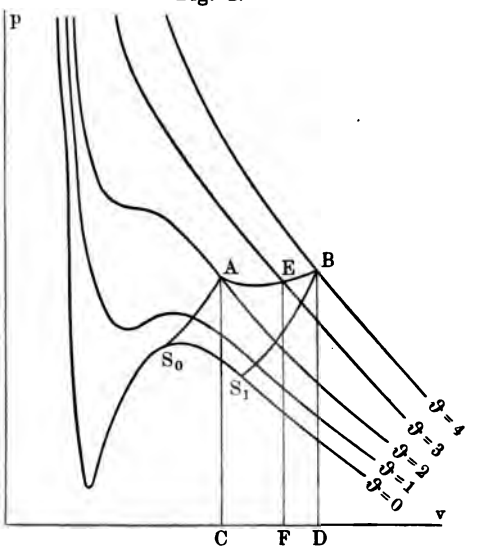
Wir können hiernach aus demselben pv-Blatte auch die aufgenommene Wärmemenge ableiten. Man zieht die isentropische Linie p, v für den Anfang des Vorganges und ebenso die für das Ende; das Flächenstück, welches zwischen dem Wege, den beiden isentropischen Linien und derjenigen isothermischen Linie pv liegt, welche zu $\vartheta = 0$ gehört, stellt die ganze vom Körper während des Vorganges aufgenommene Wärme dar, dabei ist aber statt der Ordinate p jedesmal das zugehörige $\left(\vartheta \frac{dS}{dv}\right)$ zu setzen.

Ich habe diese Verhältnisse in der Fig. 2 für einen erdachten Fall versinnbildlicht. Die Coordinatenaxen sind durch p, v bezeichnet. Die Curven pv tragen die Nummern $\vartheta_0 = 0$, $\vartheta_1 = 1$, $\vartheta_2 = 2$, $\vartheta_3 = 3$, $\vartheta_4 = 4$ u. s. f., sollen also gelten für die Temperatur 0^0, 1^0, 2^0, 3^0, 4^0 u. s. f. AB ist der Weg des Körpers, AC giebt den Anfangs-

druck p_0, BD den Enddruck p_1, EF irgend einen Zwischendruck p, OC ist das Anfangsvolumen v_0, OD das Endvolumen v_1, OF ein Zwischenvolumen v. BS_0 ist die Anfangsisentrope, BS_1 die Endisentrope. Die Arbeit auf dem Wege AB ist gleich der Fläche $ABCD$, die aufgenommene Wärme gleich dem krummlinigen Viereck ABS_0S_1, wobei die Ordinate zu irgend einem Punkte immer gleich der zu diesem Punkte gehörigen Grösse $\vartheta \frac{dS}{dv}$ zu setzen ist [beispielsweise in E gleich ist $\left(\vartheta \frac{dS}{dv}\right)$ für ϑ_3, p, v].

Da $\int dU = \int J\vartheta dS - \int p\,dv$, so giebt die Differenz der beiden Flächenstücke, von denen die eine die Wärme, die andere die Arbeit darstellt, und die so zu berechnen sind wie angegeben, die Aenderung der Energie auf dem Wege. Diese Aenderung ist also in unserem Beispiele Fläche ABS_0S_1 — Fläche $ABCD$. Mit dem isothermischen und isentropischen Systeme des pv-Blattes haben wir also schon alle Beziehungen erhalten, die anderen drei Systeme wollen wir übergehen.

Fig. 2.



Ob ein Flächenstück als positiv oder als negativ zu rechnen ist, hängt von der Festsetzung ab.

Wir rechnen Flächenstücke als positiv, wenn ihre Umgrenzung von links nach rechts umfahren wird, als negativ, wenn das Umgekehrte stattfindet. Also der Integrationsweg soll immer von links nach rechts laufen, wenn es sich um vom Körper geleistete Arbeit oder aufgenommene Wärme handelt, umgekehrt von rechts nach links, wenn der Körper die Arbeit erleidet oder die Wärme abgiebt.

Temperatur-Entropieblatt, isopiestisches System. Wie früher denken wir uns in ein Netzwerk, dessen eine Axe aber jetzt die Temperatur, dessen andere Axe die Entropie darstellt, das Temperatur-Entropiecurvensystem für isopiestische Verhältnisse gezeichnet, die Curven gehören also zu $p_0, p_1, p_2, \ldots$ Sie beginnen mit dem kleinsten

p, welches bei dem betreffenden Körper möglich ist, also meist mit $p = 0$, und setzen sich ins Unendliche fort. Da es einen absoluten Nullpunkt der Temperatur, wie wir annehmen müssen, giebt, so treffen Curven die S-Axe oder sind Asymptoten zu ihr. Ferner sieht man, genau wie im voraufgegangenen Falle, dass die während eines Vorganges aufgenommene Wärme gleich ist dem Flächeninhalte der Figur, welche von dem diesen Vorgang darstellenden Wege, der S-Axe und den Lothen, als dem Anfangs- und Endpunkte des Weges auf diese S-Axe begrenzt wird, und für jeden geschlossenen Weg gleich ist dem von diesem Wege eingefassten Flächenstück. Will man die Arbeit ermitteln, so zieht man durch Anfangs- und Endpunkt die isometrischen Curven ϑ, S. Die Arbeit ist dann gleich dem Flächenstücke zwischen dem Wege, diesen isometrischen Curven und derjenigen isopiestischen ϑ S-Curve, welche zu $p = 0$ gehört. Die Ordinaten ϑ sind dabei durch die zugehörigen $\left(p \frac{dv}{dS}\right)$ zu ersetzen.

Die Energieänderung bekommen wir wieder durch Differenz der beiden bezeichneten Flächen.

Da wir $\frac{c_p}{\vartheta} = \left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_p$ haben, so ist die specifische Wärme bei constantem Druck gleich der Tangente des Neigungswinkels der Curve mit der Nummer p an der betreffenden Stelle ϑ, S gegen die Temperaturaxe, multiplicirt mit der Temperatur.

Zeichnen wir in demselben Blatte auch die isometrischen Curven, so gewinnen wir die Darstellung für $\frac{c_v}{\vartheta} = \left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_v$ als Tangente der Neigung der ϑ S-Curve für die Nummer v an der betreffenden Stelle ϑ, S gegen die Temperaturaxe, multiplicirt mit der Temperatur.

Volumen-Entropieblatt. Die isothermischen Curven geben $\frac{c_\vartheta}{\vartheta}$, die isopiestischen $\frac{\gamma_p}{\vartheta}$ durch die jeweilige Tangente der Neigung der Curve v, S für ϑ bezw. p gegen die Volumenaxe.

Zufolge der Gleichungen U_1) des Abschnitts 16 haben wir

$$J\vartheta = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v, \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S,$$

$$dW = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S dv, \qquad dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS.$$

Hiernach ist (abgesehen vom constanten Factor J) die Temperatur gleich dem Energieunterschiede an zwei Punkten in Richtung der Entropieaxe, dividirt durch den Abstand dieser Punkte in gleicher Richtung, und es ist der Druck gleich dem negativen Energieunterschiede zweier Punkte in Richtung der Volumenaxe, dividirt durch den

Abstand der Punkte in der gleichen Richtung. Die Arbeit ist das Product des letztgenannten Betrages mit dem Abstande in der Volumenaxe, die Wärme das Product der erstgenannten Grösse mit dem Abstande in der Entropieaxe. Hieraus geht noch hervor: Zeichnet man in demselben Blatte die isenergischen (isodynamischen) Curven, so schneiden sich alle zur Volumenaxe Parallelen in Stücke, welche dem Drucke, und alle zur Entropieaxe Parallelen in Stücke, welche der Temperatur umgekehrt proportional sind. Ferner ist die Arbeit längs eines Weges gleich dem Drucke, multiplicirt mit der Projection des Weges auf die Volumenaxe, und die Wärme gleich der Temperatur, multiplicirt mit der Projection des Weges auf die Entropieaxe. Dass man diese beiden Grössen auch durch Flächenstücke darstellen kann, ist selbstverständlich.

Dem Vorstehenden genau entsprechende Betrachtungen lassen sich für das Volumen-Temperaturblatt und das Druck-Temperaturblatt anstellen, wenn man in ihnen die Energie durch das Potential F bezw. das Potential Φ ersetzt, in beiden Fällen vertritt die Temperatur die Stelle der Entropie, im zweiten auch noch der Druck die des Volumens. Das mag genügen, um die Wege klarzulegen, welche bei solchen geometrischen Versinnbildlichungen zu verfolgen sind.

21. Zusammengesetzte Systeme.

Wenn ein System aus mehreren Systemen zusammengesetzt ist, beziehen sich die Fundamentalgleichungen der Thermodynamik auf alle Systeme insgesammt. Demnach scheint es, als ob man dann nicht genügend Gleichungen hätte, um den Zustand der einzelnen Theile für sich zu studiren. Indessen finden dann immer Bedingungen statt, welche neue Gleichungen ergeben.

Eine der gewöhnlichsten Bedingungen ist die, dass die Masse des ganzen Systems ungeändert bleiben soll, indem, wenn ein Theil an Masse zunimmt, andere Theile an Masse entsprechend abnehmen. Diese Bedingung kann sich dahin erweitern, dass nicht allein die Gesammtmasse erhalten bleiben soll, sondern auch die Massen gewisser mechanisch oder chemisch definirter Aggregate keine Veränderung erfahren sollen, so beispielsweise, wenn ein System aus chemisch differenten Substanzen besteht und der Vorgang chemische Umsetzungen zwischen ihnen, und nur zwischen ihnen, betrifft, bleiben jedenfalls die Massen der in diesen Substanzen vorhandenen Elemente jede für sich erhalten. Hier haben wir zunächst nur einige allgemeine Betrachtungen anzustellen.

Es sei die Masse des ganzen Systems M, die Massen der einzelnen, bestimmt zu definirenden, homogenen Theile seien $M_1, M_2, \ldots, M_n$, so dass

1) $$M = M_1 + M_2 + \cdots + M_n = \Sigma M_k$$

ist. Die inneren Energieen der einzelnen Massen, die Entropieen, die Volumina sind

2) $$M_1 U_1,\ M_2 U_2,\ \ldots,\ M_n U_n;$$

3) $$M_1 S_1,\ M_2 S_2,\ \ldots,\ M_n S_n;$$

4) $$M_1 v_1,\ M_2 v_2,\ \ldots,\ M_n v_n,$$

woselbst die U, S und v sich wie bisher auf Masseneinheiten beziehen. Die Gesammtenergie, Gesammtentropie und das Gesammtvolumen sind

$$\text{A)}\quad \begin{cases} 5) & M U = M_1 U_1 + M_2 U_2 + \cdots + M_n U_n = \Sigma M_k U_k, \\ 6) & M S = M_1 S_1 + M_2 S_2 + \cdots + M_n S_n = \Sigma M_k S_k, \\ 7) & M v = M_1 v_1 + M_2 v_2 + \cdots + M_n v_n = \Sigma M_k v_k. \end{cases}$$

Diese Massen $M_1, M_2, \ldots, M_n$ werden aus anderen Massen (z. B. aus chemischen Elementen oder gewissen, zwar chemisch zusammengesetzten, aber während des Vorganges sich chemisch nicht ändernden Körpern) gebildet sein, deren jede unabhängig von den anderen für sich unveränderlich ist. Es seien diese unabhängigen unveränderlichen Massen $m_1, m_2, \ldots, m_i$, so dass

8) $$M = \Sigma m$$

wird, dann sind noch die Bedingungsgleichungen zu erfüllen:

9)
$$\begin{aligned} \delta m_1 &= 0, \\ \delta m_2 &= 0, \\ &\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots \\ \delta m_i &= 0. \end{aligned}$$

Hat man also

10)
$$\begin{aligned} M_1 &= \alpha_{11} m_1 + \alpha_{12} m_2 + \cdots + \alpha_{1i} m_i = \Sigma \alpha_{1k} m_k, \\ M_2 &= \alpha_{21} m_1 + \alpha_{22} m_2 + \cdots + \alpha_{2i} m_i = \Sigma \alpha_{2k} m_k, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ M_n &= \alpha_{n1} m_1 + \alpha_{n2} m_2 + \cdots + \alpha_{ni} m_i = \Sigma \alpha_{nk} m_k, \end{aligned}$$

woselbst die α Zahlenwerthe bedeuten, die ihrerseits während des Vorganges variiren können, d. h. kennt man die Zusammensetzung der Systemtheile aus den einzelnen unabhängigen, für sich nicht variabeln Massen, so ergiebt sich

$$
\begin{aligned}
\delta M_1 &= \Sigma m_k \delta \alpha_{1k}, \\
\delta M_2 &= \Sigma m_k \delta \alpha_{2k}, \\
&\cdots\cdots\cdots \\
\delta M_n &= \Sigma m_k \delta \alpha_{nk},
\end{aligned}
\qquad 11)
$$

wodurch die Variationen der M bestimmt sind. Die $\delta\alpha$ können aber nicht alle unabhängig von einander sein, denn da wir n Grössen M, aber nur i Grössen m haben, lassen sich die m aus den vorigen linearen Gleichungen unter 10) nicht bestimmen, wenn nicht zwischen den α die erforderliche Zahl $(n - i)$ Relationen stattfinden.

Man kann die Verhältnisse auch noch von einem anderen Gesichtspunkte betrachten. Ist zu irgend einem Momente während des Vorganges die Masse m_1 in der Masse M_1 mit der Menge μ_{11}, in der M_2 mit der Menge $\mu_{12}, \ldots$, in der M_n mit der Menge μ_{1n} enthalten, gelten entsprechende Festsetzungen für die anderen Massen m, so haben wir auch

$$
\begin{aligned}
m_1 &= \mu_{11} + \mu_{12} + \cdots + \mu_{1n} = \Sigma \mu_{1k}, \\
m_2 &= \mu_{21} + \mu_{22} + \cdots + \mu_{2n} = \Sigma \mu_{2k}, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
m_i &= \mu_{i1} + \mu_{i2} + \cdots + \mu_{in} = \Sigma \mu_{ik},
\end{aligned}
\qquad 12)
$$

somit

$$
\begin{aligned}
0 &= \delta\mu_{11} + \delta\mu_{12} + \cdots + \delta\mu_{1n} = \Sigma \delta\mu_{1k}, \\
0 &= \delta\mu_{21} + \delta\mu_{22} + \cdots + \delta\mu_{2n} = \Sigma \delta\mu_{2k}, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
0 &= \delta\mu_{i1} + \delta\mu_{i2} + \cdots + \delta\mu_{in} = \Sigma \delta\mu_{ik}.
\end{aligned}
\qquad 13)
$$

Zugleich haben wir

$$
\begin{aligned}
M_1 &= \mu_{11} + \mu_{21} + \cdots + \mu_{i1}, \\
M_2 &= \mu_{12} + \mu_{22} + \cdots + \mu_{i2}, \\
&\cdots\cdots\cdots \\
M_n &= \mu_{1n} + \mu_{2n} + \cdots + \mu_{in},
\end{aligned}
\qquad 14)
$$

was dem Gleichungssysteme 10) entspricht.

Diese Art der Einführung von Bedingungsgleichungen aus der Natur des Systems in Verbindung mit der Art des Vorganges rührt

von Gibbs her. Ihm zufolge heisst auch jeder Bestandtheil M des Systems eine Phase des Systems. Der Name scheint nicht glücklich gewählt, weil wir nur von den Phasen eines Vorganges sprechen, aber hier knüpft sich an jeden Theil der ihn besonders betreffende Vorgang, und darum mag der Name nicht ungerechtfertigt scheinen.

Was die thermodynamischen Grundgleichungen betrifft, so giebt die erste Grundgleichung, wenn wieder dQ die vom System aufgenommene Wärme bedeutet,

$$\text{B)} \quad J\,dQ = \Sigma\, d(M_k\, U_k) + \Sigma\, M_k\, d\, W_k.$$

Hinsichtlich der Anwendung des zweiten Satzes der Thermodynamik ist zu beachten, dass, wenn Gleichgewicht bestehen soll, dieses nur so möglich ist, dass in jedem Theile für sich Gleichgewicht vorhanden ist, es gelten also für jeden Theil für sich alle Gleichungen, die wir schon kennen, namentlich ist also

$$\text{C)} \quad \begin{cases} J\,dS_1 = \dfrac{d\,U_1 + d\,W_1}{\vartheta_1}, \\ J\,dS_2 = \dfrac{d\,U_2 + d\,W_2}{\vartheta_2}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ J\,dS_n = \dfrac{d\,U_n + d\,W_n}{\vartheta_n}. \end{cases}$$

Nun haben wir

$$\text{D}_1) \quad M\,dS = \Sigma\, M_k\, d\, S_k + \Sigma\, S_k\, d\, M_k,$$

also wird

$$\text{D}_2) \quad J\,M\,d\,S = \sum M_k\, \frac{d\,U_k + d\,W_k}{\vartheta_k} + \Sigma\, S_k\, d\, M_k.$$

Alles Weitere hängt von den besonderen Vorgängen ab und den besonderen Bedingungen, mit denen man es zu thun hat. Die Kunst der Behandlung von Problemen besteht aber darin, in den Gleichungen alles auf von einander unabhängige Differentiale zurückzuführen; ist dieses gelungen, so besteht eine solche Gleichung aus Gliedern, die mit von einander unabhängigen Differentialen multiplicirt sind; da dann die Factoren dieser Differentiale Null sein müssen, so zerfällt sie in so viele endliche Gleichungen, als unabhängige Differentiale da waren.

Ich habe zum Schlusse dieses Abschnittes und Capitels einige allgemeine Bemerkungen zu machen.

Die thermodynamischen Gleichungen lassen sich für ganze Systemcomplexe zusammenfassen, sie zerfallen nachher in Einzelgleichungen, aber die zusammenfassenden Gleichungen geben auch einen Sinn und

von ihnen geht man sogar aus. Es fragt sich, wie sich das mit den anderen Beziehungen verhält. Am wichtigsten scheint es, zu entscheiden, wie sich das mit der Zustandsgleichung verhält; hat ein Körper für alle drei Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig) eine Zustandsgleichung? giebt es also eine Gleichung, die einen Körper, je nach den Werthen der p, v, ϑ als fest, flüssig oder gasförmig darstellt? Wir wissen das nicht, wir können es wohl vermuthen, dürfen es aber nicht behaupten. Nur so viel ist erkannt worden, dass beim Uebergange vom Gaszustande in den flüssigen Zustand die Zustandsgleichung zunächst erhalten bleibt; wie weit sie aber nachher noch gilt, ob es nicht etwa stets zwei Gleichungen sind, die sich nur in den Grenzwerthen begegnen, das ist uns noch verborgen. Noch viel weniger ist uns von dem Verhalten der Zustandsgleichung beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand bekannt, hier kennen wir nicht einmal irgend eine Gleichung, die dabei erhalten bleibt.

Die graphischen Darstellungen lassen sich daher auf Grund von Formeln nur für Gase und Flüssigkeiten zusammenfassen, wobei für letztere die Curven- bezw. Flächenfortsetzungen nur wenig über die Uebergangsstelle hinaus bekannt sind.

Was die Darstellungen der anderen Variabelngruppen für zusammengesetzte Körper betrifft, so können wir sie für jeden Theil, und zwar durch die unmittelbar gegebenen Werthe, bewirken. Kennt man aber die Darstellungen für die Componenten des zusammengesetzten Systems, so kann man daraus die Darstellung für das System selbst ableiten. Da nämlich, wie aus den Gleichungen A) erhellt, Volumen, Energie, Entropie, also auch Potentiale des Aggregates sich aus den entsprechenden Grössen der Componenten nach dem Schwerpunktssatze berechnen, so findet man offenbar für jede Gruppe von drei Variabeln Punkte der darstellenden Fläche für das Aggregat, wenn man auf den entsprechenden Flächen der Componenten jeden Punkt mit der Masse der Componente behaftet denkt und nun den Schwerpunkt dieser Punkte ermittelt, seine Coordinaten sind die Coordinaten des Punktes der darstellenden Fläche für das Aggregat. Besteht z. B. das Aggregat aus vier Componenten mit den Massen M_1, M_2, M_3, M_4, sind für diese vier Componenten die thermodynamischen Flächen $v\,S\,U$ bekannt, so greifen wir auf jeder dieser Flächen einen Punkt heraus (die herausgegriffenen Punkte müssen sich natürlich entsprechen) und denken uns in ihm die Masse M_1 bezw. M_2 bezw. M_3 bezw. M_4 concentrirt. Da die Coordinaten sind:

$$v_1,\ S_1,\ U_1;\quad v_2,\ S_2,\ U_2;\quad v_3,\ S_3,\ U_3;\quad v_4,\ S_4,\ U_4,$$

so sind die Coordinaten des Schwerpunktes dieser vier Punkte

$$v = \frac{M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3 + M_4 v_4}{M_1 + M_2 + M_3 + M_4},$$

$$S = \frac{M_1 S_1 + M_2 S_2 + M_3 S_3 + M_4 S_4}{M_1 + M_2 + M_3 + M_4},$$

$$U = \frac{M_1 U_1 + M_2 U_2 + M_3 U_3 + M_4 U_4}{M_1 + M_2 + M_3 + M_4}.$$

Das sind aber gerade die entsprechenden Werthe der Variabeln für das Aggregat, also ist der Schwerpunkt jener vier Punkte ein Punkt der thermodynamischen Fläche des Aggregats. So kann man diese Fläche durch die Punkte der Flächen der Componenten Punkt für Punkt construiren, indem man nöthigenfalls von den graphischen Methoden für Schwerpunktsconstruction Gebrauch macht.

Fünftes Capitel.

Zustandsgleichung und Kinetik der idealen Gase.

22. Die Zustandsgleichung idealer Gase.

Unter idealen Gasen versteht man Gase, zwischen deren Molekeln keinerlei Beziehungen stattfinden, ausser dass sie etwa bei dem Hin- und Herbewegen gegen einander stossen könnten. Da es dann auch keinen Sinn hat, Potentialfunctionen anzunehmen, so fallen in den Zustandsgleichungen alle Glieder fort, welche p nicht enthalten und sich nicht auf die Wirkung der Umhüllung beziehen oder auf die Zusammenstösse zwischen den Molekeln und Atomen sowie auf die Wirkungen zwischen den Atomen im Molekel.

Sehen wir zunächst von den Wirkungen der Umhüllung und der Atome sowie von den Zusammenstössen ab, und bezeichnen für diesen Fall $\frac{2}{5} R_1$ mit R, so bleibt in allen Fällen

1) $$pv = R\vartheta.$$

Die Gleichung heisst die Boyle-(Mariotte-)Gay-Lussac'sche Zustandsgleichung der idealen Gase, und sie ist die erste, die man als solche kennen gelernt hat, nachdem man sie für isothermische Vorgänge lange unter der ihr zuerst von Boyle (1660 bis 1668), dann von Mariotte (1676) allein gegebenen Form

2) $$pv = Const$$

zur Anwendung gebracht hatte. Die Vervollständigung durch Ersetzung der Constante durch ein der Temperatur proportionales Glied rührt von Gay-Lussac her. Zu der Zeit nun, da Gay-Lussac diese Vervollständigung gab, war von der absoluten Temperatur noch gar nicht die Rede, man kannte nur die conventionell definirte Temperaturscala, demgemäss hat auch die vorstehende Gleichung bei ihm eine andere Form, auf die einzugehen ist.

Wir messen die Temperatur eines Gases mittelst eines beliebigen Thermometers und bezeichnen sie als solche mit t. Sind nun t_0, t_1

zwei so bestimmte Temperaturen eines Gases, v_0, v_1 die zugehörigen Volumina bei gleichem Druck, so besteht das Wesentliche der Gay-Lussac'schen Entdeckung darin, dass

$$3) \qquad \frac{v_1}{v_0} = \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0}$$

ist, woselbst α eine Constante ist und für alle Gase fast denselben Werth hat, wenn dieselbe Temperaturscala der Temperaturmessung zu Grunde gelegt wird. Wir hätten hiernach

$$4) \qquad \frac{p\, v_1}{p\, v_0} = \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_0}.$$

Wird ein Thermometer nach Celsius zur Messung benutzt, so ist nach Gay-Lussac und Anderen

$$5) \qquad \alpha = \frac{1}{273},$$

somit in der Celsius-Temperaturscala

$$6) \qquad \vartheta = 273 + t.$$

Das heisst, die absolute Temperatur, gemessen in Celsiusgraden, ist gleich der am Celsiusthermometer abgelesenen Temperatur, vermehrt um 273, man hätte also zu der Temperatur in Centigraden nur 273 zu addiren, um die absolute Temperatur in Centigraden zu erhalten. Zweitens ergiebt sich: der Nullpunkt der absoluten Temperatur liegt bei — 273 des Celsiusthermometers, Körper, welche eine Temperatur von — 273 Centigraden aufweisen, sind also auf den Nullpunkt der thermokinetisch definirten Temperatur gelangt; deren Molekel führen keine Wärmebewegung mehr aus.

Hiernach scheint die Frage der thermokinetischen Temperaturscala und des absoluten Nullpunktes der Wärme gelöst. Allein es ist zu beachten, dass erstens die Grösse α keineswegs bei allen Gasen genau den gleichen Werth hat, Erfahrungen, die nunmehr in hinreichender Fülle zur Verfügung stehen, thun zweifellos dar, dass diese Grösse je nach der Natur des Gases andere und andere Werthe besitzt. Offenbar bedeutet α das Verhältniss, in welchem sich ein Gas für eine Temperaturerhöhung um 1° ausdehnt, es ist der Ausdehnungscoëfficient. Dieser aber ist beispielsweise bei dem gewöhnlichen Drucke einer Atmosphäre (760 mm Barometerstand bei 0° C. im Meeresspiegel und unter 45° geogr. Breite) für

Wasserstoff	0,003661
Luft	0,003671
Kohlensäure	0,003710
Stickoxydul	0,003720
Schweflige Säure	0,003903.

Der Coëfficient α ist auch nicht einmal für ein und dasselbe Gas eine Constante, er hängt sowohl vom Druck, unter dem das Gas steht, als auch von der Temperatur ab. Kurz, wir kennen kein Gas, für welches α einen bestimmten unveränderlichen Zahlenwerth besässe, und damit verliert die Gleichung

$$\vartheta = \frac{1}{\alpha} + t$$

ihren physikalischen Werth. Man kann von ihr angenähert Gebrauch machen, aber es ist nicht zulässig, aus ihr physikalische Schlüsse zu ziehen, namentlich auch nicht einen solchen Schluss wie den, dass der absolute Nullpunkt der fühlbaren Wärme eines Körpers bei — 273° C. liegt.

Es kommt noch eines dazu; selbst bei idealen Gasen wird es nicht angängig sein, von den Wirkungen innerhalb der Molekeln, zwischen den Atomen, abzusehen, denn wir wüssten sonst kaum, wie diese Gase chemisch zusammengehalten werden, sie müssten sich in ein Gemisch von Einzelatomen auflösen. Nun können wir uns wohl Gase vorstellen, welche aus einzelnen Atomen bestehen, es wäre auch zweckmässig, sie insbesondere ideale Gase zu nennen und für diese Gase würde auch, von Stössen zwischen den Atomen abgesehen, die vorstehende Beziehung einen Sinn haben. Praktische Bedeutung hat das aber nicht, weil solche ideale Gase nicht bekannt sind. Gäbe es ein solches Gas, so wäre es vorzüglich geeignet, um durch seine Ausdehnung absolute Temperaturen nach der thermokinetischen Definition zu messen.

In der Zustandsgleichung bedeutete v das Volumen der Masseneinheit des betreffenden Gases, das specifische Volumen. Haben zwei Gase gleichen Druck und gleiche Temperatur, so verhalten sich ihre specifischen Volumina wie ihre Constanten R. Ist hiernach die Constante des einen Gases R, die des anderen R', sind die Volumina v, bezw. v', so wird

$$7) \qquad R' = R\frac{v'}{v} = R\frac{\varrho}{\varrho'},$$

$\frac{\varrho'}{\varrho}$ nennen wir die specifische Dichte des zweiten Gases, bezogen auf die Dichte des ersten Gases bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur, setzen wir

$$8) \qquad d' = \frac{\varrho'}{\varrho},$$

so wird

$$9) \qquad R' = \frac{R}{d'}$$

und indem wir unter (R) überhaupt eine Constante, die für alle Gase denselben Werth hat, und unter d die specifische Dichte eines Gases

verstehen, wird

$$10) \qquad pv = \frac{(R)}{d}\vartheta.$$

(R) ist der Werth der Constante für ein Gas, in dessen Dichte als Einheit die Dichten der anderen Gase bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur ausgedrückt werden.

Die Gleichung lässt sich noch anders ausdrücken, wenn man den Begriff des Molekulargewichtes einführt. Bekanntlich geschehen alle chemischen Reactionen nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, und wenn sich Elemente in verschiedenen Gewichtsverhältnissen mit einander verbinden, wie beispielsweise Sauerstoff und Wasserstoff in zwei Gewichtsverhältnissen zu Wasser und zu Wasserstoffsuperoxyd, so stehen diese Verhältnisse zu einander immer in dem Verhältnisse rationaler, meist einfacher Zahlen.

Man spricht darum bei den Elementen von ihren Verbindungsgewichten, die für sie charakteristisch und in allen Verbindungen, die sie mit einander eingehen, selbst oder mit rationalen Zahlen multiplicirt, maassgebend sind. Um zu bestimmten Beträgen für sie zu gelangen, bemisst man diese Gewichte nach dem Verbindungsgewicht mit einem Element, wofür man in der Regel Wasserstoff nimmt, und nennt insbesondere das kleinste Gewicht eines Elementes, welches sich mit einer Masseneinheit dieses Hauptelementes (Wasserstoff) verbindet, dessen eigentliches Verbindungsgewicht; alle anderen Verbindungsgewichte des Elementes sind also rationale Vielfache dieses einen Verbindungsgewichtes. Was für die Elemente gilt, besteht gleicher Weise für die zusammengesetzten Körper; deren Verbindungsgewicht ist die Summe der Verbindungsgewichte aller in ihnen vertretenen Elemente, jedes von diesen so oft gerechnet, als es in ihnen enthalten ist, z. B. Wasserstoff in Wasser, welches die Formel H_2O hat, zweimal, und alle anderen Verbindungsgewichte sind wieder rationale Vielfache dieses Verbindungsgewichtes.

Nun hat die Erfahrung gelehrt, dass Körper im gasförmigen Zustande sich nicht allein nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, sondern auch nach bestimmten Volumenverhältnissen verbinden, wobei — weil das Volumen eines Gases stark von Temperatur und Druck abhängt — anzunehmen ist, bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke. Man kann also nicht allein von Verbindungsgewichten der Gase, sondern auch von Verbindungsvolumina sprechen, und da dem Obigen zufolge die in gleichen Volumina (bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur) enthaltene Anzahl von Verbindungsgewichten der verschiedenen Körper in rationalen Verhältnissen zu einander stehen, kann man umgekehrt die Verbindungsgewichte, die ja für jedes Element einer Zahl rational proportional sind, so definiren, dass jene Verhältnisse für alle Gase gleich werden, etwa gleich 1.

Die so definirten Verbindungsgewichte nennt man die Molekulargewichte der Körper. Und nun lautet der Ausdruck der vorstehend angegebenen Erfahrung:

Im gasförmigen Zustande enthalten (unter gleichem Drucke und gleicher Temperatur) gleiche Volumina aller Körper gleich viele Molekulargewichte (Gesetz von Avogadro), oder:

Die Massen gleicher Volumina gasförmiger Körper stehen zu einander im Verhältniss der Molekulargewichte.

Da diese Massen auch im Verhältnisse der Dichten zu einander stehen, so folgt noch:

Die Dichten der Körper im gasförmigen Zustande bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke stehen zu einander im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte.

Man kann hiernach bei Gasen immer Molekulargewicht und Dichte mit einander vertauschen.

Dabei ist zu beachten, dass das Molekulargewicht einer Verbindung selbst so gross ist wie die Summe der Molekulargewichte der in der Verbindung vertretenen Elemente.

Wählt man die Dichte eines Gases, z. B. von Wasserstoff, als Maass der Dichte aller anderen Gase und ebenso das Molekulargewicht dieses Gases als Maass der Molekulargewichte aller anderen Gase, so sind die Molekulargewichte dieselben Vielfachen des Molekulargewichtes dieses einen Gases, wie die Dichten von der Dichte dieses einen Gases. Sei die Dichte dieses einen Gases Δ, das Molekulargewicht m_0. Sind dann die Dichten aller anderen Gase

$$a_1\Delta,\ a_2\Delta,\ a_3\Delta,\ \ldots,\ a_n\Delta,$$

so sind die Molekulargewichte

$$a_1 m_0,\ a_2 m_0,\ a_3 m_0,\ \ldots,\ a_n m_0.$$

Also ist allgemein die Dichte d eines Körpers im gasförmigen Zustand bei bestimmtem Drucke und bestimmter Temperatur und das Molekulargewicht m

11) $$d = a\Delta, \quad m = a m_0,$$

somit auch

12) $$d = \Delta \frac{m}{m_0}$$

und gemäss 11)

13) $$pv = \frac{(R)}{\Delta} \frac{m_0}{m} \vartheta.$$

Hierin ist aber $(R)\frac{m_0}{\Delta}$ eine für alle Gase gleiche Constante, nennen wir diese $\overline{R}$, so wird

$$14_1) \qquad p\,v = \frac{\overline{R}}{m}\,\vartheta,$$

und

$$15) \qquad (R) = \frac{\overline{R}\,\Delta}{m_0}.$$

Setzen wir noch

$$16) \qquad m\,v = \mathfrak{v},$$

so heisst $\mathfrak{v}$ das Molekularvolumen und ist bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur für alle Gase gleich. Wir haben aber

$$14_2) \qquad p\,\mathfrak{v} = \overline{R}\,\vartheta,$$

worin der Avogadro'sche Satz also einbegriffen ist.

Die Gleichungen gelten für jedes beliebige Gas; wenden wir sie auf dasjenige Gas an, dessen Dichte Δ und dessen Molekulargewicht m_0 sein sollte, und bezeichnen das specifische Volumen dieses Gases bei dem Drucke p und der Temperatur ϑ durch v_0, so wird für dieses Gas

$$p\,v_0 = \frac{\overline{R}}{m_0}\,\vartheta.$$

Daraus können wir $\overline{R}$ berechnen, nämlich:

$$17_1) \qquad \overline{R} = \frac{p\,v_0\,m_0}{\vartheta}.$$

Welches Gas wir als dieses ausgezeichnete Gas wählen, ist gleichgültig. Benutzt man hierfür, wie dieses meist geschieht, Wasserstoff, so ist also v_0 das specifische Volumen des Wasserstoffs beim Drucke p und der Temperatur ϑ. Für m_0 kann man eine beliebige Zahl ansetzen. Gewisse Erscheinungen in der Chemie haben dazu geführt, $m_0 = 2$ anzusetzen, weil dann die kleinste Menge Wasserstoff, welche sich mit irgend einem Elemente verbinden kann, das Atomgewicht des Wasserstoffs, mit dem man die Atomgewichte aller anderen Elemente misst, gleich 1 wird. Die physikalische Bedeutung dieser Annahme werden wir später kennen lernen. Es wird aber

$$17_2) \qquad \overline{R} = \frac{2\,p\,v_0}{\vartheta}.$$

Wir müssen nun von einem bestimmten Drucke und einer bestimmten Temperatur ausgehen. Es ist üblich, hinsichtlich des Druckes von dem normalen Drucke einer Atmosphäre, hinsichtlich der Temperatur von der Temperatur des unter diesem normalen Drucke schmelzenden Eises auszugehen, also von $\vartheta = 273$, wenn die Temperatur nach Centigraden des Celsiusthermometers gemessen wird. Bezeichnen wir noch den normalen Druck einer Atmosphäre mit P, so wäre

$$\overline{R} = \frac{2\,P\,v_0}{273}.$$

Für den normalen Druck einer Atmosphäre hat man denjenigen festgesetzt, welchen der Druck einer Quecksilbersäule von 1 qcm Querschnitt, 76 cm Höhe und 0^0 Temperatur der Celsiusscala unter 45^0 geographischer Breite im Meeresspiegel auf ihre Unterlage in Folge der Schwerkraft ausübt. Für jede andere geographische Breite φ, jede andere Meereshöhe H, ist der durch eine Quecksilbersäule von der Länge h in Centimeter und der Temperatur $273 + t^0$ dargestellte Druck p gleich

$$18) \quad p = \frac{P}{1 + \beta_q t} \frac{h}{76} (1 - 0{,}00257 \cos 2\varphi) \left(1 - 0{,}000021 \frac{H}{10000}\right),$$

woselbst β_q den thermischen Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers bedeutet.

Setzt man $P = 1$, so misst man alle Drucke in Einheiten des oben definirten normalen Atmosphärendruckes; macht man auch noch $v_0 = 1$, so misst man alle Dichten durch die Dichte des Wasserstoffs bei diesem normalen Drucke und der Temperatur des schmelzenden Eises. Für diesen Fall ist

$$17_3) \quad \overline{R} = \frac{2}{273} = 0{,}007326,$$

$$19) \quad (R) = 0{,}003663.$$

Will man sich aber der in der Physik üblichen absoluten Einheiten bedienen, also alles auf die Einheiten Gramm, Centimeter, Secunde zurückführen, so ist zunächst P zu berechnen. Der Definition zufolge haben wir

$$20) \quad P = 76\, \delta_0\, g_{45^\circ};$$

darin ist δ_0 die Dichte des Quecksilbers bei 0^0 und gleich der Masse von 1 ccm Quecksilber bei 0^0, nämlich

$$\delta_0 = 13{,}5956 \text{ Gramm},$$

g_{45° ist die beschleunigende Kraft der Schwere unter 45^0 geographischer Breite in Meereshöhe und gleich

$$21) \quad g_{45^\circ} = 980{,}5966 \frac{cm}{sec^2}.$$

Hiernach wird

$$22) \quad P = 1013217 \frac{g}{cm\, sec^2}.$$

v_0 ist das Reciproke des Gewichtes in Gramm eines Cubikcentimeters Wasserstoff bei diesem Drucke P und bei 0^0. Dieses Gewicht beträgt 0,000089551 Gramm, also ist

$$v_0 = 11166{,}82 \text{ ccm}.$$

Hiernach wird

$$23) \quad \overline{R} = 82889600 \text{ Gramm} \left(\frac{\text{Centimeter}}{\text{Secunde}}\right)^2 \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Temperatur}}$$

und nach 15)

$$24) \qquad (R) = 3702{,}88 \frac{(\text{Gramm})^2}{\text{Centimeter (Secunde)}^2} \frac{1}{\text{Temperatur}}.$$

Je nachdem man sich der Zahlenwerthe 18), 19) oder 23), 24) für die Constanten $\overline{R}$, (R) bedient, hat man p in Einheiten des Normaldruckes, v in Einheiten des specifischen Volumens des Wasserstoffs bei diesem Normaldrucke und der Temperatur 0^0 der Celsiusscala oder p in den Einheiten

$$\frac{\text{Gramm}}{\text{Centimeter (Secunde)}^2},$$

v in Einheiten (Centimeter)^3 auszudrücken.

23. Ableitung der Boyle-Gay-Lussac'schen Gleichung aus der kinetischen Gastheorie.

Nachdem in dieser Weise die Zustandsgleichung idealer Gase auch zahlenmässig fixirt ist, wollen wir noch darthun, in welcher Weise sie auf Grund allein kinetischer Theorieen abgeleitet wird. Man geht dabei aus von einer Erklärung für die Druckwirkung der Gase. Die Molekeln der Gase sollten sich völlig ungeordnet mit allen möglichen Geschwindigkeiten nach allen möglichen Richtungen bewegen. Für jeden noch so kleinen, aber messbaren Zeitabschnitt sollten die durchschnittlichen Bewegungen in allen irgend messbaren Theilen eines Gases die nämlichen sein und an keiner Stelle des Gases sollten etwaige Veränderungen der Bewegung einander nach Regeln folgen, vielmehr sollten diese Veränderungen gänzlich unberechenbar sein, also lediglich nach den Gesetzen des Zufalles einander folgen, die eben keine Abhängigkeit von der Zeit enthalten. Also kurz: Unabhängigkeit von Zeit und Raum selbst für beliebige Zeitabschnitte und beliebige Raumtheile sollte das Charakteristische für die durchschnittliche Bewegung der Molekeln idealer Gase sein. Weitere Annahmen beziehen sich darauf, dass man die Molekeln wie mathematische Punkte behandeln darf, demnach nur fortschreitende Bewegung zu berücksichtigen hat. Endlich sollen die Molekeln keine, weder anziehende, noch abstossende Wirkung auf einander ausüben, stossen sie auf einander oder gegen irgend ein Hinderniss, so sollen sie wie elastische Kugeln zurückprallen.

Wenn nun ein Gas in einem Gefässe eingeschlossen ist, so fahren seine Molekeln in dem Gefässraume durch einander. Dabei stossen sie auch auf einander, da jedoch um jede der Molekeln herum im Durchschnitt völlige Gleichmässigkeit herrscht, so üben diese Stösse im Durchschnitt keine andere Wirkung, als dass für jede Molekel Geschwindigkeit und Richtung der Bewegung fortwährend wechseln, jede Molekel verhält sich innerhalb einer gewissen Zeit, die klein genug

sein kann, wie in einem Moment alle Molekeln im Gefässe zusammen. An der Gefässwandung dagegen müssen besondere Erscheinungen auftreten. Diese Wandung soll absolut starr sein und auf die Molekeln selbst keine Wirkung ausüben, wenn also Molekeln dagegenfliegen, so prallen sie mit unveränderter Geschwindigkeit und unter dem Winkel, unter welchem sie gegen die Wandung auffliegen, zurück. Denken wir uns die Bewegung der Molekeln an jeder Wandstelle zerlegt in einen Theil, der senkrecht, und einen, der tangential zur Wand gerichtet ist, so kann nur der erstere in Frage kommen und die Wand erleidet hiernach Stösse, welche sie, wenn sie beweglich wäre, an jeder Stelle in Richtung ihrer Normale nach aussen treiben würden. Ist sie eben nicht beweglich, so bedingen diese Stösse den Druck des Gases auf die Wand. Wir haben hiernach, um den Druck des Gases zu ermitteln, die bewegende Kraft zu berechnen, welche die Gastheilchen durch die Stösse auf die Wand ausüben. Dabei können wir der obigen Angabe zufolge von den Stössen der Molekeln auf einander völlig absehen; wird eine Molekel durch solche Stösse gehindert, an die Wand zu gelangen, so hat sie eine andere Molekel, die sonst nicht in Frage kommen würde, gegen die Wand geschleudert, oder dieses ist von den anderen Molekeln geschehen. Da im Gase in jedem Moment alle möglichen Bewegungsrichtungen vertreten sind, so wird jede Stelle der Wand von allen möglichen Seiten getroffen. Ist ϑ der Winkel, den die Bewegungsrichtung einer Molekel mit der Normale der Wandung an dieser Stelle einschliesst, μ die Masse dieser Molekel und ψ die Geschwindigkeit, mit der sie an die Wand gelangt, so verliert sie beim Aufschlagen gegen die Wand die Geschwindigkeit $\psi \cos\vartheta$ und erhält die Geschwindigkeit $\psi \cos\vartheta$ in entgegengesetzter Richtung. Daher ist die verlorene bewegende Kraft $\mu\psi\cos\vartheta$ und die gewonnene $-\mu\psi\cos\vartheta$, die Differenz beider, also $2\mu\psi\cos\vartheta$, giebt die an der Wand ausgeübte bewegende Kraft der Molekel. Fährt nun diese Molekel innerhalb der Zeit τ νmal zur Wand hin und zurück, so stösst sie in dieser Zeit $\frac{\nu}{2}$mal gegen die Wand und ertheilt dieser in der Zeit τ die bewegende Kraft $\nu\mu\psi\cos\vartheta$. Das gilt für alle Molekeln, deren Bewegungsrichtung den Winkel ϑ mit der Wandnormale bildet und deren Geschwindigkeit ψ ist.

Die Molekeln nun, deren Bahnen um Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ gegen die Wand geneigt sind, liegen in einem Raume, der von zwei mit der Normale coaxialen Kegelflächen mit den Oeffnungen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ begrenzt ist. Denken wir uns um den Treffpunkt an der Wand mit dem beliebigen Radius α eine Halbkugelfläche gelegt, so schneiden diese Kegelflächen auf dieser Halbkugel eine Zone aus mit der mittleren Weite $2\alpha\sin\vartheta$ und mit der Breite $d\vartheta$. Ist also die Anzahl der in der Halbkugel vorhandenen Molekeln von der Geschwindigkeit ψ gleich u_ψ, so wird die Anzahl der im bezeichneten

Raume zwischen den Kegelflächen enthaltenen Molekeln gleicher Geschwindigkeit

$$u_\psi \frac{\frac{2}{3}\pi\alpha^3 \sin\vartheta\, d\vartheta}{\frac{2}{3}\pi\alpha^3} = u_\psi \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

Und die bewegende Kraft wird $\nu\mu u_\psi \psi \sin\vartheta\cos\vartheta\, d\vartheta$. Diese Kraft wirkt auf eine einzige Stelle, einen Punkt; wollen wir sie für ein Flächenelement $d\sigma$ der Wand haben, so ist zunächst mit $d\sigma$ zu multipliciren, und weil dann alle Bahnen in einem Cylinder liegen, welcher zu $d\sigma$ um den Winkel ϑ geneigt ist und die Länge h hat, woselbst h einen mittleren Werth für die grösste Elongation einer Molekel in ihrer Bahn von der Wand bedeutet, ausserdem noch mit $h\cos\vartheta$ (eigentlich mit $\cos\vartheta \int_0^h d\alpha$), somit wird die bewegende Kraft

$$h\nu\mu u_\psi \psi \sin\vartheta\cos^2\vartheta\, d\vartheta\, d\sigma.$$

Die Neigung ϑ durchläuft alle Werthe von 0 bis $\frac{\pi}{2}$, die Integration nach ϑ ergiebt hiernach $\frac{h\nu\mu u_\psi \psi}{3} d\sigma$. Darin ist noch $h\nu = \tau\psi$, also der obige Werth $\frac{\tau\mu n_\psi \psi^2 d\sigma}{3}$. Nunmehr ist nur noch zu beachten, dass die Geschwindigkeit nicht aller Molekeln gleich ψ ist. Sind die Grenzwerthe für diese Geschwindigkeit ψ_1 und ψ_2, so ist also noch mit $d\psi$ zu multipliciren und zwischen den Grenzen ψ_1 und ψ_2 zu integriren. Nennen wir noch u die Anzahl aller Molekeln in der Halbkugel, so giebt $\frac{u_\psi}{u}$ das Verhältniss der Anzahl Molekel von der Geschwindigkeit ψ zu der aller Molekeln überhaupt, also $\int_{\psi_1}^{\psi_2} \frac{u_\psi}{u} \psi^2 d\psi$ den mittleren Werth von ψ^2, diesen bezeichnen wir mit $\overline{\psi^2}$ und bekommen so für die bewegende Kraft $\frac{\tau\mu u\overline{\psi^2}}{3} d\sigma$. Endlich ist noch über $d\sigma$ zu integriren, das giebt einfach F, falls mit F das Flächenstück bezeichnet wird, für welches der Druck berechnet werden soll. Da die Kugeln über allen Punkten von F stehen, giebt uF die Anzahl aller Molekeln in dem Volumen $F\alpha$. Nichts hindert α gleich 1 anzusetzen; machen wir auch $F = 1$, so bedeutet uF die Anzahl aller Molekeln in der Volumeneinheit. Ist also die Anzahl überhaupt aller Molekeln des Gases N, das Volumen v, so wird $u = \frac{N}{v}$. Ferner ist τ ganz beliebig, wir können es gleich 1

setzen, es handelt sich dann um die Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit. Der Druck wird aber, bezogen auf Flächeneinheit:

$$1) \qquad p = \frac{1}{3} \frac{N\mu\overline{\psi^2}}{v}.$$

$N\mu$ ist die Masse des Gases, also ist $\frac{N\mu\overline{\psi^2}}{2}$ die mittlere lebendige Kraft. Machen wir die Hypothese, dass die mittlere lebendige Kraft einer Molekel proportional ist der absoluten Temperatur ϑ, so wird vp auf Masseneinheit bezogen; indem hiernach $\frac{2}{3} N\left(\frac{1}{2}\mu\overline{\psi^2}\right) = R\vartheta$ gesetzt wird, erhält man

$$pv = R\vartheta,$$

und das ist die Boyle-Gay-Lussac'sche Gleichung.

Zu allgemeineren Formeln gelangt man noch durch folgenden, etwas eleganteren Beweis, der in seinen Grundzügen von Maxwell herrührt[1]). Wir stellen uns innerhalb des Gases ein zur x-Axe senkrechtes Flächenelement $dydz$ vor. Die Componenten der Geschwindigkeit einer Molekel, welche gegen dieses Flächenelement fährt, seien ξ, η, ζ. Alle Theilchen, welche sich in einem über diesem Elemente stehenden Parallelepiped befinden, dessen Länge gleich der resultirenden Geschwindigkeit ψ und dessen Neigung zum Flächenelement gleich der Neigung der Bahn ist, werden in der Zeiteinheit durch die Fläche $dydz$ fahren. Das Gleiche gilt von den Molekeln auf der anderen Seite von $dy\,dz$. Nun sei $uf(\xi, \eta, \zeta)\,d\xi\,d\eta\,d\zeta$ die Anzahl aller derjenigen Molekeln in einer Volumeneinheit (u die Anzahl der Molekeln in einer Volumeneinheit überhaupt), deren Geschwindigkeitscomponenten zwischen ξ, η, ζ und $\xi + d\xi, \eta + d\eta, \zeta + d\zeta$ liegen. Sind diese Geschwindigkeitscomponenten, was wir bei idealen Gasen annehmen müssen, von einander unabhängig, so zerfällt die Function in das Product dreier Functionen von ξ, η, ζ, und es ist $f(\xi, \eta, \zeta) = \varphi_1(\xi)\,\varphi_2(\eta)\,\varphi_3(\zeta)$. Dieses sei zunächst nebenbei bemerkt. Die Zahl der hervorgehobenen Molekeln im betrachteten Parallelepiped wird hiernach, da das Volumen dieses Parallelepipeds $\xi\,dydz$ ist,

$$\left.\begin{aligned} u_x &= uf(\xi, \eta, \zeta)\,\xi\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dy\,dz. \\ \text{Ganz analog erhalten wir:} & \\ u_y &= uf(\xi, \eta, \zeta)\,\eta\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dz\,dx, \\ u_z &= uf(\xi, \eta, \zeta)\,\zeta\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dx\,dy. \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad 2)$$

Und diese Grössen geben die Zahl Molekeln mit Geschwindigkeiten zwischen ξ, η, ζ und $\xi + d\xi, \eta + d\eta, \zeta + d\zeta$, welche in der Zeiteinheit nach einer Seite hin durch die Fläche $dy\,dz$, bezw. $dz\,dx$, bezw. $dx\,dy$ fliegen. Die bewegenden Kräfte der Molekeln in Richtung

[1]) Siehe O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl.: Zusätze, Seite 4 ff.

ihrer Componenten sind $\mu\xi$, $\mu\eta$, $\mu\zeta$, wo μ wie früher die Masse einer Molekel bedeutet. Es werden also nach einer Seite hin in der Zeiteinheit die bewegenden Kräfte transportirt:

$$\left.\begin{aligned}
X_x &= u_x\mu\xi = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\xi^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dy\, dz,\\
X_y &= u_x\mu\eta = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\xi\eta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dy\, dz,\\
X_z &= u_x\mu\zeta = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\xi\zeta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dy\, dz,
\end{aligned}\right\}$$

durch $dy\, dz$ parallel x,

$$\left.\begin{aligned}
Y_x &= u_y\mu\xi = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\eta\xi\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dz\, dx,\\
Y_y &= u_y\mu\eta = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\eta^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dz\, dx,\\
Y_z &= u_y\mu\zeta = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\eta\zeta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dz\, dx,
\end{aligned}\right\} \quad \cdots\cdots 3)$$

durch $dz\, dx$ parallel y,

$$\left.\begin{aligned}
Z_x &= u_z\mu\xi = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\xi\xi\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy,\\
Z_y &= u_z\mu\eta = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\xi\eta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy,\\
Z_z &= u_z\mu\zeta = u\mu f(\xi,\eta,\zeta)\zeta^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy,
\end{aligned}\right\}$$

durch $dx\, dy$ parallel z.

Diese bewegenden Kräfte gehen von einer Seite nach der betreffenden Richtung hin verloren. Von der anderen Seite kommen dieselben bewegenden Kräfte als Gewinn, absolut ändert sich nichts, aber da die bewegenden Kräfte nach entgegengesetzten Richtungen durch die Flächen ziehen, ist ihre absolute Summe der ganze Austausch von bewegender Kraft durch die Fläche hindurch. Dieser Austausch ist es, welcher, wenn die Fläche einer starren Wand angehört, den Druck gegen dieselbe misst. Wir haben also nur die Ausdrücke für die X_x u. f. f. für alle möglichen positiven und negativen Werthe zu integriren. Zufolge der Bedeutung der Function f ist aber

$$\iiint f p^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \overline{p^2}$$

und

$$\iiint f p q\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 0,$$

woselbst p, q eines der ξ, η, ζ sein soll, somit haben wir

$$\left.\begin{aligned}
&\iiint f(\xi,\eta,\zeta)\xi^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \overline{\xi^2},\\
&\iiint f(\xi,\eta,\zeta)\eta^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \overline{\eta^2},\\
&\iiint f(\xi,\eta,\zeta)\zeta^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \overline{\zeta^2},\\
&\iiint f(\xi,\eta,\zeta)\xi\eta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 0,\\
&\iiint f(\xi,\eta,\zeta)\eta\zeta\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 0,\\
&\iiint f(\xi,\eta,\zeta)\zeta\xi\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 0.
\end{aligned}\right\} \quad 4)$$

Ferner ist in idealen Gasen jeder Werth von ξ ebenso oft vertreten wie jeder Werth von η oder von ζ, daher ist, wenn ψ die ganze Geschwindigkeit angiebt:

$$\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2} = 3\,\overline{\xi^2} = 3\,\overline{\eta^2} = 3\overline{\zeta^2} = \overline{\psi^2},$$

und somit wird, indem wir beispielsweise die x-Axe als Normale der Wandung betrachten und den Druck auf Flächeneinheit beziehen:

$$p = \frac{u\,\mu\,\overline{\psi^2}}{3},$$

was mit der früheren Formel übereinstimmt.

Die Gleichungen unter 2) bis 4) haben eine viel weitergehende Bedeutung als die bisher erhaltenen, worauf später einzugehen ist. Es giebt noch sehr viele andere Ableitungen für den Gasdruck, die erste und einfachste ist eigentlich bereits von Bernouilli im vorvergangenen Jahrhundert gegeben worden (1738). Andere rühren von Joule (1850), König (1856), Clausius (1857) u. s. f. her.

Man kann der Druckformel noch eine etwas andere Gestalt geben, $\overline{\psi^2}$ ist der mittlere Werth von ψ^2. Dieser ist im Allgemeinen nicht identisch mit $(\overline{\psi})^2$, d. h. dem Quadrat der mittleren absolut gerechneten Geschwindigkeit. Bei idealen Gasen setzt man indessen zunächst beide Werthe gleich, schreibt also

$$\overline{\psi^2} = (\overline{\psi})^2.$$

Mit welcher Annäherung man das thun darf, werden wir später sehen. Ferner ist $\mu\,u$ die Masse in der Volumeneinheit, also die Gasdichte, nennen wir diese ϱ $\left(= \frac{1}{v}\right)$, so wird also

5) $$\sqrt{\frac{3\,p}{\varrho}} = \overline{\psi}.$$

Diese Gleichung ermöglicht die Berechnung von $\overline{\psi}$. Es ist also $\overline{\psi}$ die mittlere absolute Molekulargeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus dem Drucke, unter dem das Gas steht, und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte. Mit wachsendem Drucke bei gleicher Dichte wächst die Molekularbewegung, mit wachsender Dichte bei gleichem Drucke nimmt sie ab. Unter gleichen Umständen ist sie bei dichten Gasen geringer als bei dünnen. Nehmen wir p gleich dem Normaldrucke einer Atmosphäre und stellen p in absoluten Einheiten dar, so ist ϱ die Masse von einem Cubikcentimeter Gas in Gramm. Mit dem Zahlenwerth, der für p bereits angegeben ist, erhält man

$$\sqrt{3\,p} = 1743{,}46$$

und damit bei 0^0 C.[1]) für $\bar{\psi}$ bei

Kohlensäure	39 327	cm/sec.
Sauerstoff	46 117	„
Stickstoff	49 222	„
Wasserstoff	184 237	„

Die Zahlen sind, wie man sieht, sehr bedeutend, sie sind selbst bei dichten Gasen, wie Stickstoff, grösser als die Verbreitungsgeschwindigkeit des Schalles. Eine Luftmolekel bewegt sich bei 0^0 und unter Atmosphärendruck mit der durchschnittlichen Geschwindigkeit von fast 490 m in der Secunde, eine Wasserstoffmolekel sogar mit der von fast 2 km, bei grösseren Drucken und höheren Temperaturen sind die Geschwindigkeiten noch viel grösser. Wir werden bald sehen, zu welchen merkwürdigen Schlüssen dieses schon geführt hat.

24. Vertheilung der Geschwindigkeiten in einem idealen Gase, Maxwell'sches Gesetz.

Zur weiteren Behandlung, insbesondere der Ableitung der richtigen Werthe für die durchschnittliche Geschwindigkeit bedarf es offenbar der Kenntniss der Function f. Es sind viele mathematische Entwickelungen ausgearbeitet worden, diese Function streng zu bestimmen, noch scheinen jedoch die Acten hierüber nicht geschlossen zu sein, denn fast gegen jede Ableitung lassen sich noch die einen oder anderen Bedenken erheben. Die erste Bestimmung rührt von Maxwell her und datirt bereits aus dem Jahre 1860[2]), die vollständigsten Ermittelungen dürften die von O. E. Meyer[3]) und namentlich von Boltzmann[4]) sein. Unter so bewandten Umständen und weil ich nicht die Absicht habe, eine genaue kinetische Gastheorie zu schreiben, wird es genügen, für den von Maxwell gefundenen und bisher an sich nicht angezweifelten Ausdruck zunächst eine plausible Ableitung zu geben, die ich persönlich jedoch auch für ganz streng halte.

Wir betrachten nur eine Molekel, und zwar soll dieselbe nur eine fortschreitende Bewegung haben. Während einer gewissen Zeit τ fliegt diese regellos hin und her und indem sie mit anderen Molekeln zusammenstösst, ändert sie fortwährend Richtung und Geschwindigkeit; τ wählen wir so gross, dass sie innerhalb dieser Zeit alle möglichen Richtungen und alle möglichen Geschwindigkeiten hat, jede der Rich-

---

[1]) Die Dichten sind aus Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, S. 115 ff., entnommen.

[2]) Scient. papers, Vol. 1, p. 377 ff.

[3]) Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. Mathematische Zusätze, S. 17 ff.

[4]) Vorlesungen über Gastheorie 1896.

tungen und jede der Geschwindigkeiten kann sie öfter annehmen, wie oft, das hängt ganz vom Zustande des Gases ab, gewisse Geschwindigkeiten können öfter vorkommen als andere. Wir setzen aber voraus, dass sich aus allen diesen Geschwindigkeiten ein Mittelwerth ableiten lässt, selbst für jede Componente der Geschwindigkeiten sollen sich Mittelwerthe angeben lassen. Sind diese Componenten ξ, η, ζ, so werden ihre Mittelwerthe $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ sein. Die Differenzen nun $\xi - \bar{\xi}$, $\eta - \bar{\eta}$, $\zeta - \bar{\zeta}$ können alle möglichen Werthe zwischen gewissen Grenzen aufweisen und beliebig positiv oder negativ sein. Aus dem Mangel einer jeden Ordnung folgt zunächst, dass jedem positiven Werthe ein negativer entsprechen muss und umgekehrt jedem negativen ein positiver. Da ferner alle möglichen Richtungen beliebig vertreten sein sollen, sind die Differenzen $\xi - \bar{\xi}$, $\eta - \bar{\eta}$, $\zeta - \bar{\zeta}$ unabhängig von einander. Nun bedeutet $f(\xi, \eta, \zeta)$ der Definition nach, die für f gegeben ist, nichts anderes als die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel die Geschwindigkeitscomponenten ξ, η, ζ hat, also ist $f(\xi - \bar{\xi}, \eta - \bar{\eta}, \zeta - \bar{\zeta})$ die Wahrscheinlichkeit, dass diese Molekel Geschwindigkeitscomponenten hat, deren Abweichungen von den Mittelwerthen gleich sind: $\xi - \bar{\xi}$, $\eta - \bar{\eta}$, $\zeta - \bar{\zeta}$. Die Abweichungen sind aber unabhängig von einander, es folgt somit

1) $$f(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \varphi(\xi)\, \varphi(\eta)\, \varphi(\zeta)$$

und

2) $$f(\xi - \bar{\xi}, \eta - \bar{\eta}, \zeta - \bar{\zeta}) = \varphi(\xi - \bar{\xi})\, \varphi(\eta - \bar{\eta})\, \varphi(\zeta - \bar{\zeta}).$$

Dieses gilt für jeden Moment. Fassen wir die Molekel in allen einzelnen Momenten auf, indem wir die Geschwindigkeiten mit

$$\xi_1, \eta_1, \zeta_1;\ \xi_2, \eta_2, \zeta_2, \ldots\ldots;\ \xi_u, \eta_u, \zeta_u$$

bezeichnen, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Molekel innerhalb der Zeit τ gerade diese Geschwindigkeiten hat, nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung, da es sich um unabhängige Ereignisse handelt:

3) $$\varphi(\xi_1)\, \varphi(\eta_1)\, \varphi(\zeta_1)\, \varphi(\xi_2)\, \varphi(\eta_2)\, \varphi(\zeta_2) \ldots \varphi(\xi_u)\, \varphi(\eta_u)\, \varphi(\zeta_u)$$

und die Wahrscheinlichkeit, dass die Abweichungen von den mittleren Geschwindigkeitscomponenten

$$\xi_1 - \bar{\xi}, \eta_1 - \bar{\eta}, \zeta_1 - \bar{\zeta};\ \xi_2 - \bar{\xi}, \eta_2 - \bar{\eta}, \zeta_2 - \bar{\zeta} \ldots\ldots;\ \xi_u - \bar{\xi}, \eta_u - \bar{\eta}, \zeta_u - \bar{\zeta}$$

betragen,

4) $$\varphi(\xi_1 - \bar{\xi})\, \varphi(\eta_1 - \bar{\eta})\, \varphi(\zeta_1 - \bar{\zeta})\, \varphi(\xi_2 - \bar{\xi})\, \varphi(\eta_2 - \bar{\eta})\, \varphi(\zeta_2 - \bar{\zeta}) \ldots \varphi(\xi_u - \bar{\xi})\, \varphi(\eta_u - \bar{\eta})\, \varphi(\zeta_u - \bar{\zeta}).$$

Ich bezeichne für den Moment die Abweichungen von den mittleren Componenten der Reihe nach mit

$$\mathfrak{x}_1, \mathfrak{y}_1, \mathfrak{z}_1;\ \mathfrak{x}_2, \mathfrak{y}_2, \mathfrak{z}_2; \ldots;\ \mathfrak{x}_u, \mathfrak{y}_u, \mathfrak{z}_u,$$

so dass der obige Ausdruck wird

5) $\varphi(\xi_1)\,\varphi(\eta_1)\,\varphi(\zeta_1)\,\varphi(\xi_2)\,\varphi(\eta_2)\,\varphi(\zeta_2)\,\ldots\,\varphi(\xi_u)\,\varphi(\eta_u)\,\varphi(\zeta_u).$

Wenn nun zu gegebenen Werthen der mittleren Geschwindigkeiten das Aggregat der Unterschiede das Wahrscheinlichste sein soll, so muss der Ausdruck 5) mit Rücksicht auf die mittleren Geschwindigkeiten $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ zu einem Maximum gemacht werden.

Hiernach haben wir den Differentialquotienten des Ausdrucks unter 5) nach $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ gleich Null zu setzen. Wir erhalten so, weil $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ unabhängig von einander sind und weil $\frac{d\xi}{d\bar{\xi}} = \frac{d\eta}{d\bar{\eta}} = \frac{d\zeta}{d\bar{\zeta}} = -1$ ist:

$$
\begin{aligned}
&\frac{d\log\varphi(\xi_1)}{d\xi_1} + \frac{d\log\varphi(\xi_2)}{d\xi_2} + \cdots + \frac{d\log\varphi(\xi_u)}{d\xi_u} = 0,\\
6)\quad &\frac{d\log\varphi(\eta_1)}{d\eta_1} + \frac{d\log\varphi(\eta_2)}{d\eta_2} + \cdots + \frac{d\log\varphi(\eta_u)}{d\eta_u} = 0,\\
&\frac{d\log\varphi(\zeta_1)}{d\zeta_1} + \frac{d\log\varphi(\zeta_2)}{d\zeta_2} + \cdots + \frac{d\log\varphi(\zeta_u)}{d\zeta_u} = 0.
\end{aligned}
$$

Nun ist aber zweierlei zu beachten; erstens müssen, weil positive Werthe der ξ, η, ζ ganz in derselben Weise vorkommen wie negative, die φ Functionen nicht sowohl der ξ, η, ζ als vielmehr der ξ^2, η^2, ζ^2 sein, die Differentialquotienten sind also dementsprechend zu transformiren. Zweitens sind die ξ nicht von einander unabhängig, ebenso wenig die η oder die ζ, denn sind diese ξ, η, ζ die wirklichen Werthe, welche diese Grössen haben, so muss die Summe aller ξ Null geben, wie die aller η oder ζ, weil sie wirkliche Abweichungen von wirklichen Mittelwerthen darstellen. Verstehen wir hiernach unter $\mathfrak{r}$ eine der Variabeln ξ oder η oder ζ, so haben wir

$$
\left.
\begin{aligned}
&\mathfrak{r}_1\,\frac{d\log\varphi(\mathfrak{r}_1^2)}{d\,\mathfrak{r}_1^2} + \mathfrak{r}_2\,\frac{d\log\varphi(\mathfrak{r}_2^2)}{d\,\mathfrak{r}_2^2} + \cdots\\
&\mathfrak{r}_1 \qquad\qquad + \mathfrak{r}_2 \qquad\qquad + \cdots\\
7)\qquad &\qquad\qquad\qquad + \mathfrak{r}_u\,\frac{d\log\varphi(\mathfrak{r}_u^2)}{d\,\mathfrak{r}_u^2} = 0\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad + \mathfrak{r}_u \qquad\quad = 0
\end{aligned}
\right\}\ \mathfrak{r} = \xi_1\ \eta,\ \zeta.
$$

Diese Gleichungen, welche nicht bloss wahrscheinlich, sondern wirklich bestehen, können aber nicht anders zugleich bestehen, als wenn wir allgemein haben

$$\frac{d\log\varphi(\mathfrak{r}^2)}{d\,\mathfrak{r}^2} = \lambda,$$

wo λ für alle ξ denselben Werth hat, ebenso für alle η und für alle ζ. Da ausserdem zwischen ξ, η, ζ an sich kein Unterschied besteht, muss diese Grösse überhaupt für alle $\mathfrak{r}$ denselben Werth haben. Nun

könnte λ immer noch von allen r in gleicher Weise abhängen, allein dann würde jedes χ, welches doch seinerseits nur von einem der r abhängen darf, von allen r bestimmt sein, da dieses unzulässig ist, muss λ überhaupt eine Constante bedeuten. Wir haben hiernach:

$$log\, \varphi(r^2) = \lambda r^2 + \mu,$$
$$\varphi(r^2) = e^{\lambda r^2 + \mu}.$$

Hieraus folgt unmittelbar für irgend eine Combination von Componenten ξ, η, ζ als Wahrscheinlichkeit ihres gesonderten Auftretens

$$\varphi(\xi) = e^{\lambda \xi^2 + \mu},$$
$$\varphi(\eta) = e^{\lambda \eta^2 + \mu},$$
$$\varphi(\zeta) = e^{\lambda \zeta^2 + \mu},$$

und als Wahrscheinlichkeit für ihr gemeinschaftliches Auftreten:

$$f(\xi, \eta, \zeta) = e^{\lambda(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + 3\mu} = e^{\lambda \psi^2 + 3\mu}.$$

Diese vier Gleichungen repräsentiren das Maxwell'sche Gesetz für die Vertheilung der Geschwindigkeiten — wir müssen hinzufügen, für eine Molekel in hinlänglich langer Zeit —. Nun ist es das charakteristische an idealen Gasen, dass jede Molekel im Laufe der Zeit keine anderen Zustände durchmacht, als sich bei anderen Molekeln des Gases in einem Moment vorfinden. Alle Molekeln zusammen repräsentiren sämmtliche Zustände, welche eine Molekel in einer gewissen Zeit nach einander annimmt, wenn diese Zeit nur hinlänglich gross ist. Wir können deshalb, was von dem Verhalten einer Molekel in der Zeit gesagt ist, sofort auf das Verhalten aller Molekel in einem Moment übertragen, wodurch sich gar nichts ändert. Sollte das doch der Fall sein, so kann das nur die Constanten λ, μ, betreffen, wir hätten dann an deren Stelle Mittelwerthe für den ganzen Körper einzusetzen, oder reicht die Zahl der Molekeln nicht aus, so können wir auch diese in einem endlichen Zeitabschnitt auffassen.

Ich weiss nicht, ob der obige Beweis für das Maxwell'sche Gesetz schon anderweitig gegeben ist, die Vorzüge, die er vor anderen hat, werden bald deutlich erhellen.

Wir wollen nun noch die Constanten λ, μ ermitteln. Jede Wahrscheinlichkeit ist ein Bruch, alle Wahrscheinlichkeiten zusammen geben die Gewissheit, da nun ψ irgend einen Werth zwischen $+\infty$ und $-\infty$ sicher haben muss, so wird, indem $e^{\mu} = A$ gesetzt wird:

$$8) \qquad A^3 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\lambda(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi\, d\eta\, d\zeta = 1.$$

Die drei Integrale sind alle einander gleich, wir erhalten, indem $\xi\sqrt{-\lambda}$, oder $\eta\sqrt{-\lambda}$, oder $\zeta\sqrt{-\lambda}$ gleich einer neuen Integrationsvariabeln x gesetzt wird:

$$\left(\frac{A}{\sqrt{-\lambda}}\right)^3 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,dx\right)^3 = 1.$$

Nach einer bekannten Formel aus der Integralrechnung ist aber

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,dx = \sqrt{\pi},$$

somit

$$A^3\,(\sqrt{-\lambda})^{-3}\,(\sqrt{\pi})^3 = 1$$

und

$$A = \frac{\sqrt{-\lambda}}{\sqrt{\pi}}.$$

Nun ist φ als Wahrscheinlichkeit für jedes beliebige Argument ein echter Bruch und zugleich muss φ für wachsende Argumente abnehmen, folglich ist λ eine negative Grösse, setzen wir diese Grösse gleich $-\varepsilon^2$, so wird

$$A = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}.$$

Es ist aber noch ε selbst zu bestimmen. Das kann durch den Mittelwerth irgend einer Potenz der Geschwindigkeit geschehen, wir wählen hierzu das Quadrat der Geschwindigkeit. Indem wir annehmen, dass ξ, η, ζ alle Werthe zwischen $-\infty$ und $+\infty$ annehmen können, erhalten wir

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} (\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\,e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta = \overline{\psi^2}.$$

Zur Ausrechnung der Integrale führen wir Polarcoordinaten ein und setzen dem entsprechend

$$\begin{aligned}\xi &= \psi\cos\vartheta,\\ \eta &= \psi\sin\vartheta\cos\omega,\\ \zeta &= \psi\sin\vartheta\sin\omega.\end{aligned}$$

Es ist dann

$$\begin{aligned}\xi^2+\eta^2+\zeta^2 &= \psi^2,\\ d\xi\,d\eta\,d\zeta &= \psi^2\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\omega\,d\psi,\end{aligned}$$

und hiernach

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^{+\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \psi^4\,e^{-\varepsilon^2\psi^2}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\omega\,d\psi = \overline{\psi^2},$$

oder nach Ausführung der Integration für ϑ und ω

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 4\pi \int_0^{+\infty} \psi^4 e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi = \overline{\psi^2}.$$

Zerlegen wir ψ^4 in $\psi\psi^3$ und beachten, dass $\psi e^{-\varepsilon^2\psi^2}$ den Differentialquotienten von $-\frac{e^{-\varepsilon^2\psi^2}}{2\varepsilon^2}$ ergiebt, so wird durch partielle Integration

$$\int_0^{\infty} \psi^4 e^{-\varepsilon^2\psi^2} d\psi = -\frac{1}{2\varepsilon^2}\left(\psi^3 e^{-\varepsilon^2\psi^2}\right)_0^{\infty} + \frac{3}{2\varepsilon^2}\int_0^{\infty} \psi^2 e^{-\varepsilon^2\psi^2} d\psi.$$

Das erste Glied rechter Hand giebt Null, das zweite ist nach analogem Verfahren

$$\frac{3}{2\varepsilon^2}\int_0^{\infty} \psi^2 e^{-\varepsilon^2\psi^2} d\psi = -\frac{3}{4\varepsilon^4}\left(\psi e^{-\varepsilon^2\psi^2}\right)_0^{\infty} + \frac{3}{4\varepsilon^4}\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon^2\psi^2} d\psi$$

$$= +\frac{3\sqrt{\pi}}{8\varepsilon^5},$$

weil wiederum das erste Glied rechter Hand Null und

$$\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon^2\psi^2} d\psi = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon^2\psi^2} d\psi = \frac{\sqrt{\pi}}{2\varepsilon}$$

ist[1]). Zuletzt ist hiernach

$$\frac{3}{2}\frac{1}{\varepsilon^2} = \overline{\psi^2}$$

oder

$$\varepsilon^2 = \frac{3}{2}\frac{1}{\overline{\psi^2}}, \qquad \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} = \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

---

[1]) Zusätzlich führe ich folgende allgemeine Formeln an, die für derartige Integrationen von Wichtigkeit sind, es ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon^2 q^2} q^{2k+1}\, dq = 0,$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon^2 q^2} q^{2k+1}\, dq = \frac{k!}{2(\varepsilon^2)^{k+1}},$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon^2 q^2} q^{2k}\, dq = \frac{1}{(\varepsilon^2)^k}\frac{1}{\varepsilon}\frac{(2k)!}{2^{2k}\,k!}\sqrt{\pi},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon^2 q^2} q^{2k}\, dq = \frac{1}{(\varepsilon^2)^k}\frac{1}{\varepsilon}\frac{(2k)!}{2^{2k+1}\,k!}\sqrt{\pi}.$$

Zusammen wird aber:

$$\varphi(\xi)\,d\xi = \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3}{2}\frac{\xi^2}{\overline{\psi^2}}}\,d\xi,$$

$$\varphi(\eta)\,d\eta = \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3}{2}\frac{\eta^2}{\overline{\psi^2}}}\,d\eta,$$

9)
$$\varphi(\zeta)\,d\zeta = \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3}{2}\frac{\zeta^2}{\overline{\psi^2}}}\,d\zeta;$$

$$f(\xi,\eta,\zeta)\,d\xi\,d\eta\,d\zeta = \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{\overline{\psi^2}}}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta$$

$$= \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{3}{2}} \psi^2 e^{-\frac{3}{2}\frac{\psi^2}{\overline{\psi^2}}}\,\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\omega\,d\psi.$$

Uebrigens ergiebt sich noch für die Wahrscheinlichkeit, dass überhaupt, ohne Rücksicht auf die Richtung, die Geschwindigkeit zwischen ψ und $\psi + d\psi$ liegt:

10)
$$f(\psi)\,d\psi = 4\pi\left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{3}{2}} \psi^2 e^{-\frac{3}{2}\frac{\psi^2}{\overline{\psi^2}}}\,d\psi,$$

woselbst für ψ nur positive Werthe anzusetzen sind.

Es ist nicht ohne Interesse, hervorzuheben, dass man für die hier vorkommende Wahrscheinlichkeitsfunction $e^{-\varepsilon^2 q^2}$, wo q eine der Grössen ξ, η, ζ, ψ sein kann, andere Formen angeben kann, indem man sie selbst durch Integrale ausdrückt, wodurch bei Ausführung von Integrationen in Bezug auf diese Function bekanntlich unter Umständen Erleichterungen erzielt werden können. Allgemein ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\lambda+a)^2}\,d\lambda = \sqrt{\pi},$$

also

$$\sqrt{\pi}\,e^{a^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2-2\lambda a}.$$

Setzt man für a ein μi, wo $i = \sqrt{-1}$ ist und beachtet, dass $e^{-i\mu\lambda}$ gleich $\cos(2\mu\lambda) - i\sin(2\mu\lambda)$, so wird

$$\sqrt{\pi}\,e^{-\mu^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2}\,[\cos(2\mu\lambda) - i\sin(2\mu\lambda)]\,d\lambda.$$

Aber es ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2}\sin(2\mu\lambda)\,d\lambda = 0,$$

weil das Argument unter dem Integralzeichen stets positiv ist, demnach die Glieder zwischen $-\infty$ und 0 sich gegen die zwischen 0 und $+\infty$ aufheben, somit

$$\sqrt{\pi}\, e^{-\mu^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2} \cos(2\mu\lambda)\, d\lambda.$$

Wir haben nur noch $\mu = \varepsilon q$ zu setzen, um für die Wahrscheinlichkeitsfunction $\varepsilon^{-\varepsilon^2 q^2}$ zu erhalten:

$$11) \qquad e^{-\varepsilon^2 q^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2} \cos(2\varepsilon q \lambda)\, d\lambda.$$

Eine andere Form ist diese

$$12) \qquad e^{-\varepsilon^2 q^2} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos(\lambda\, \varepsilon^2 q^2)}{1 + \lambda^2}\, d\lambda.$$

Zuletzt will ich noch nachträglich einen Satz rechtfertigen, von dem immer stillschweigend Gebrauch gemacht ist, ohne dass er eigentlich als selbstverständlich bezeichnet werden kann, nämlich dass, wenn die Wahrscheinlichkeit für einen Werth q gleich $\varphi(q)$ ist, die für Werthe zwischen q und $q + dq$ gleich $\varphi(q)\, dq$ sein soll.

Zwischen q und $q + dq$ kann es noch eine Anzahl anderer q geben, ist diese Anzahl n, so können wir die verschiedenen q darstellen durch

$$q,\ q + \frac{1\, dq}{n},\quad q + \frac{2\, dq}{n},\ \cdots\ q + \frac{n\, dq}{n}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass von allen diesen q eines (und zwar beliebig welches) zutrifft, ist nach bekannten Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung

$$\varphi(q) + \varphi\left(q + \frac{1\, dq}{n}\right) + \varphi\left(q + \frac{2\, dq}{n}\right) + \cdots + \varphi\left(q + \frac{n\, dq}{n}\right),$$

oder wenn dq sehr klein ist, bis auf unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung

$$(n + 1)\, \varphi(q) + \frac{n+1}{2} \frac{d\varphi(q)}{dq}\, dq.$$

Nun ist

$$\frac{d\varphi(q)}{dq}\, dq = \varphi(q + dq) - \varphi(q),$$

also wird jene Wahrscheinlichkeit

$$(n + 1)\, \frac{\varphi(q) + \varphi(q + dq)}{2}.$$

Aber $\frac{\varphi(q) + \varphi(q + dq)}{2}$ bedeutet die mittlere Wahrscheinlichkeit im Intervall q bis $q + dq$, somit ist diese Grösse auch die Wahrscheinlichkeit für das mittlere q in der Reihe der q, ist dieses q gleich q_m, so wird also die gesuchte Wahrscheinlichkeit

$$(n + 1)\,\varphi(q_m).$$

Ist aber a die Einheit, nach welcher die Grösse q wächst, so haben wir $n + 1 = \frac{dq}{a}$ und jene Wahrscheinlichkeit gleich

$$\frac{\varphi(q_m)\,dq}{a}$$

oder indem $a = 1$ wird, bis auf unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung

$$\varphi(q)\,dq,$$

wie z. b. w.

25. Besondere Geschwindigkeiten in Gasen. Verschiedene Formen für das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz.

Wir wollen nun einige Folgerungen aus den erlangten Formeln ziehen.

Zunächst ist der Mittelwerth einer jeden Grösse Q, gebildet in Bezug auf ξ oder η oder ζ oder ξ, η, ζ oder ψ, gegeben durch die Gleichungen:

$$\overline{Q}_\xi = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} Q_\xi\, e^{-\varepsilon^2 \xi^2}\, d\xi,$$

$$\overline{Q}_\eta = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_{\eta_1}^{\eta_2} Q_\eta\, e^{-\varepsilon^2 \eta^2}\, d\eta,$$

1) $$\overline{Q}_\zeta = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} Q_\zeta\, e^{-\varepsilon^2 \zeta^2}\, d\zeta,$$

$$\overline{Q}_{\xi,\eta,\zeta} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{\xi_1}^{\xi_2} \int_{\eta_1}^{\eta_2} \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} Q_{\xi,\eta,\zeta}\, e^{-\varepsilon^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

$$\overline{Q}_\psi = 4\pi \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{\psi_1}^{\psi_2} Q_\psi\, \psi^2\, e^{-\varepsilon^2 \psi^2}\, d\psi.$$

Die ξ_1, ξ_2 u. s. f. sind die Grenzen, innerhalb deren die Mittelwerthe zu bilden sind. Zu beachten ist dabei, dass in den ersten vier

Gleichungen die negativen Werthe der Grenzen mit zu berücksichtigen sind, in der letzten Gleichung dagegen nicht, hier sind nur die positiven Werthe der Grenzen in Rechnung zu stellen.

Die Gleichungen sind von sehr grosser Wichtigkeit, wir haben von ihnen schon für $Q = \xi^2, \eta^2, \zeta^2, \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2, \psi^2$ Gebrauch gemacht. Dabei ist

2) $$\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} = \left(\frac{3}{2\pi\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad \varepsilon = \left(\frac{3}{2\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

$\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}$ bedeutet die Wahrscheinlichkeit, dass eine Geschwindigkeitscomponente den Werth Null hat, diese Wahrscheinlichkeit ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der durchschnittlichen lebendigen Kraft, das ist fast selbstverständlich, denn je grösser die durchschnittliche lebendige Kraft ist, desto mehr müssen grosse Geschwindigkeiten vorwiegen. Ist diese Wahrscheinlichkeit unabhängig vom Werth von $\overline{\psi^2}$ gleich Null, so ist φ überhaupt für alle Geschwindigkeiten Null, d. h. besteht nicht einmal für unendlich kleine Bewegungen irgend eine Wahrscheinlichkeit, so existirt überhaupt keine Wahrscheinlichkeit für irgend eine Bewegung. Indem wir weiter ε ganz unabhängig von $\overline{\psi^2}$ betrachten und die Gleichung zwischen ε und $\overline{\psi^2}$ als Bestimmungsgleichung für die letztere Grösse durch ε ansehen $\left(\overline{\psi^2} = \frac{3}{2\,\varepsilon^2}\right)$, differenziren wir den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsfunction nach ε. Wir haben dann für eine Componente $q = \xi, \eta, \zeta$

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \frac{e^{-\varepsilon^2 q^2}}{\sqrt{\pi}} - \frac{2\,\varepsilon^2 q^2 e^{-\varepsilon^2 q^2}}{\sqrt{\pi}}$$
$$= \varphi\left(\frac{1}{\varepsilon} - 2\,\varepsilon\, q^2\right).$$

Hiernach wird φ ein Maximum für denjenigen Werth q_0 von q, welcher der Gleichung genügt:

$$2\,\varepsilon^2 q_0^2 = 1,$$

denn der zweite Differentialquotient ist dann negativ. Es ist aber dieser Werth

3) $$q_0 = \frac{1}{\varepsilon\sqrt{2}} = \left(\frac{\overline{\psi^2}}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

und die zugehörige Wahrscheinlichkeit für eine Geschwindigkeit 0

4) $$\varphi(0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\, q_0} = \frac{0{,}39895}{q_0} = \frac{0{,}6910}{\sqrt{\overline{\psi^2}}}$$

und für diese Geschwindigkeit q_0

5) $$\varphi(q_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi e}\, q_0} = \frac{0{,}24197}{q_0} = 0{,}60654\,\varphi(0) = \frac{0{,}4191}{\sqrt{\overline{\psi^2}}}.$$

Hieraus folgt: die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Molekulargeschwindigkeit wächst, wenn die Wahrscheinlichkeit für die Geschwindigkeit Null nach der betreffenden Richtung zunimmt, und zwar so lange, bis die letztgenannte Wahrscheinlichkeit gleich etwa dem 0,4fachen vom Verhältnisse der Geschwindigkeit zu der herausgehobenen Geschwindigkeit ist. Im Maximum wird die Wahrscheinlichkeit für diese bestimmte Geschwindigkeit gleich etwa $^1/_4$ von dem Verhältnisse der Geschwindigkeit 1 zu dieser Geschwindigkeit und etwa $^3/_5$ von der Wahrscheinlichkeit für die Geschwindigkeit 0. Von allen Zeichen ist dabei abgesehen. Wächst $\varphi(0)$ weiter, so nimmt die Wahrscheinlichkeit für q wieder ab. Also allgemeiner und kürzer: Je wahrscheinlicher kleine Bewegungen, um so wahrscheinlicher bestimmte Bewegungen, jedoch besteht für jede bestimmte Bewegung eine Grenze grösster Wahrscheinlichkeit. Oder: Beginnt in einem Gase eine Molekularbewegung, so steigt zunächst für jede Geschwindigkeit die Wahrscheinlichkeit an, nach und nach erreicht eine Geschwindigkeit nach der anderen das Maximum ihrer Wahrscheinlichkeit. Nun ist ε, also auch $\varphi(0)$ bestimmt durch die mittlere lebendige Kraft; bei einer vorgeschriebenen mittleren lebendigen Kraft (also einer vorgeschriebenen Temperatur) giebt es eine Geschwindigkeit, die bei keinem anderen Werthe der lebendigen Kraft wahrscheinlicher ist, als bei diesem vorgeschriebenen; nach einer bestimmten Richtung ist diese Geschwindigkeit

$$6) \qquad q_0 = \left(\frac{\overline{\psi^2}}{3}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}57735\sqrt{\overline{\psi^2}}, \quad q = \xi, \eta, \zeta.$$

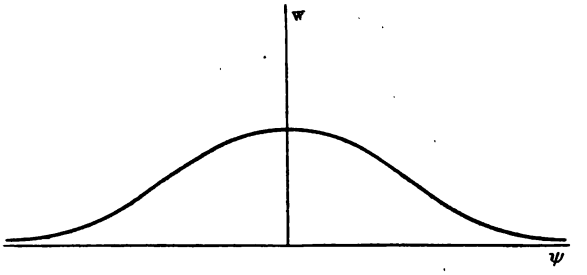
Diese Geschwindigkeit mit relativ grösster Wahrscheinlichkeit ist ebenso charakteristisch für den betreffenden Zustand, wie die vorgeschriebene lebendige Kraft, bei keinem anderen Zustande kommt sie so oft vor wie bei diesem. Ihr Quadrat ist ein Drittel vom mittleren Quadrat der Geschwindigkeit. Das gilt für jede der drei Componenten. Daher sind diese charakteristischen Geschwindigkeitscomponenten so beschaffen, dass ihre Quadrate das mittlere Quadrat der wirklichen Geschwindigkeit ergeben, oder ihre resultirende lebendige Kraft ist gleich der wirklichen mittleren lebendigen Kraft.

Trägt man für verschiedene Zustände diese charakteristische Geschwindigkeit einer Componente und die zugehörige Wahrscheinlichkeit graphisch auf, so erhält man eine gleichseitige Hyperbel, was nicht erst bewiesen zu werden braucht.

In gleicher Weise kann man die allgemeine Wahrscheinlichkeitsfunction graphisch darstellen, man erhält dann eine Curve von der in Fig. 3 dargestellten Gestalt, woselbst die Ordinatenaxe die Wahrscheinlichkeits-, die Abcissenaxe die Geschwindigkeitsaxe ist, der höchste Punkt ist der der Geschwindigkeit 0 im betreffenden Zu-

stande (d. h. bei gegebener lebendiger Kraft, also gegebener Temperatur) entsprechende Wahrscheinlichkeit, nach beiden Seiten rechts und links nähert sich die Curve asymptotisch der Geschwindigkeitsaxe; sie hat rechts und links je einen Wendepunkt, welchem diejenige Geschwindigkeit (positive oder negative) zugehört, für die im betreffenden Zustande eine grössere Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, als in jedem anderen Zustande, also die charakteristische Geschwindigkeit relativ grösster Wahrscheinlichkeit. Diese eine Curve gilt also

Fig. 3.



für einen bestimmten Zustand, die frühere für auf einander folgende Zustände; erstere stellt Geschwindigkeiten und Wahrscheinlichkeit derselben in dem betreffenden Zustande dar, letztere charakteristische Geschwindigkeiten und zugehörige Wahrscheinlichkeiten in verschiedenen Zuständen. Uebrigens ist letztere die einhüllende aller Curven der ersten Art und sie berührt diese in den Wendepunkten.

Nochmals sei jedoch hervorgehoben, dass dieses alles nur für jede einzelne Componente gilt, nicht für die ganze Geschwindigkeit, denn für diese ist, wie wir wissen, das Wahrscheinlichkeitsgesetz ein anderes.

Für die ganze Geschwindigkeit ohne jede Bezugnahme auf Richtung haben wir als Wahrscheinlichkeitsfunction

$$f(\psi) = 4\pi \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \psi^2 e^{-\varepsilon^2 \psi^2}.$$

Differenziren wir nach ψ, so ergiebt sich

$$\frac{df}{d\psi} = \frac{2f}{\psi} - 2\varepsilon^2 \psi f.$$

Dieses wird gleich Null für denjenigen Werth ψ_m von ψ, für welchen

$$7) \qquad \varepsilon^2 \psi_m^2 = 1,$$

also

$$8) \qquad \psi_m = \frac{1}{\varepsilon} = \left(\frac{2\overline{\psi^2}}{3}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}81650 \sqrt{\overline{\psi^2}}$$

ist. Das ist diejenige Geschwindigkeit im Gase, welcher die grösste Wahrscheinlichkeit zukommt (denn für $\psi = \psi_m$ wird der zweite

Differentialquotient von f nach ψ negativ), sie ist also überhaupt die wahrscheinlichste Geschwindigkeit im betreffenden Zustande. Die dreifache lebendige Kraft der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit ist gleich der doppelten der wirklichen mittleren lebendigen Kraft.

Differenziren wir ferner nach ε, so wird

$$\frac{df}{d\varepsilon} = f\left(\frac{3}{\varepsilon} - 2\varepsilon\psi^2\right).$$

Dieses giebt Null für

$$2\varepsilon^2\psi_0^2 = 3$$

oder

$$9) \qquad \psi_0 = \frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{3}{2}} = \psi_m\sqrt{\frac{3}{2}} = \sqrt{\overline{\psi^2}}.$$

In jedem Zustande hat diejenige Geschwindigkeit, welche der Quadratwurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate gleich kommt, die grösste Wahrscheinlichkeit, die sie überhaupt erreichen kann, in keinem anderen Zustande ist sie wahrscheinlicher und sie ist 1,2248 mal so gross wie die wahrscheinlichste Geschwindigkeit. Sie ist die relativ wahrscheinlichste und charakteristische ganze Geschwindigkeit.

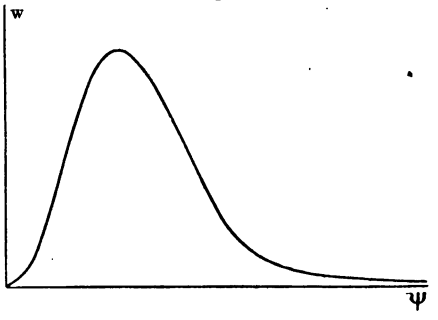
Die Wahrscheinlichkeit von ψ_m ist

$$10) \qquad f(\psi_m) = \frac{4\varepsilon}{e\sqrt{\pi}} = \frac{4}{e}\left(\frac{3}{2\pi}\frac{1}{\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1{,}0168}{\sqrt{\overline{\psi^2}}}.$$

Die von ψ_0

$$11) \qquad f(\psi_0) = \frac{6\varepsilon}{e^{3/2}\sqrt{\pi}} = \frac{6}{e^{3/2}}\left(\frac{3}{2\pi}\frac{}{\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{0{,}92506}{\sqrt{\overline{\psi^2}}}.$$

Fig. 4.



Die erste Wahrscheinlichkeit ist gleich dem 1,0168-fachen des Verhältnisses der Geschwindigkeit 1 zu der $\sqrt{\overline{\psi^2}}$, die zweite gleich dem 0,92506 fachen des nämlichen Verhältnisses.

Die Curven, welche diese Geschwindigkeiten, die absolut wahrscheinlichste und die relativ wahrscheinlichste (charakteristische) im Verhältnisse zu ihren Wahrscheinlichkeiten in verschiedenen Zuständen darstellen, sind natürlich wieder gleichseitige Hyperbeln.

Die Wahrscheinlichkeitscurve selbst ist in Fig. 4 dargestellt.

Wir bilden nun noch das absolute Mittel einer Geschwindigkeitscomponente und das absolute Mittel der ganzen Geschwindigkeit.

Für ersteres haben wir, da auch die negativen Geschwindigkeiten als positive zu rechnen sind,

$$12) \quad \bar{q} = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty q\, e^{-\varepsilon^2 q^2}\, dq = \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\varepsilon} = \left(\frac{2\overline{\psi^2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}46066\sqrt{\overline{\psi^2}},$$

$$q = \xi, \eta, \zeta.$$

Das zweite Mittel giebt

$$\bar{\psi} = 4\pi\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty \psi^3 e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\frac{1}{\varepsilon} = 2\bar{q}.$$

Die mittlere ganze Geschwindigkeit ist doppelt so gross wie eine ihrer mittleren Componenten.

Es wird aber

$$13) \quad \bar{\psi} = \left(\frac{8\overline{\psi^2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}92132\sqrt{\overline{\psi^2}}.$$

Diese Gleichung ist sehr interessant, sie zeigt, dass in der That, worauf schon S. 133 hingewiesen worden ist, die absolute mittlere Geschwindigkeit einer Molekel nicht identisch ist mit der Quadratwurzel aus dem mittleren Quadrate der Geschwindigkeit, sondern nur das 0,92132fache davon beträgt. Dadurch verringern sich die dort angegebenen Zahlen für die durchschnittliche absolute Geschwindigkeit der Molekel und gehen über in

für Kohlensäure	36234	cm/sec.
„ Sauerstoff	42489	„
„ Stickstoff	45349	„
„ Wasserstoff	169741	„

Als Wahrscheinlichkeit haben wir

$$14) \quad \varphi(\bar{q}) = \frac{\varepsilon}{\pi} e^{-\frac{1}{\pi}} = \frac{1}{e^{\frac{1}{\pi}}}\left(\frac{3}{2\pi\,\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{0{,}50261}{\sqrt{\overline{\psi^2}}}$$

und

$$15) \quad f(\bar{\psi}) = \frac{16}{\pi\, e^{\frac{4}{\pi}}}\,\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} = \frac{16}{\pi\, e^{\frac{4}{\pi}}}\left(\frac{3}{2\pi\,\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{0{,}98510}{\sqrt{\overline{\psi^2}}}.$$

Noch eine Geschwindigkeit wollen wir berechnen, nämlich diejenige, deren Wahrscheinlichkeit in der Mitte aller Wahrscheinlichkeiten liegt, also gleich $\frac{1}{2}$ ist. Diese Geschwindigkeit theilt die Gesammtzahl aller möglichen (positiven oder negativen) Geschwindigkeiten in zwei Gruppen von gleich viel Geschwindigkeiten, und es ist ebenso wahrscheinlich, dass eine Geschwindigkeit aus der einen Gruppe vorfällt als dass sie der anderen Gruppe angehört, sie steht also gewissermaassen in der Mitte und man kann sie darum die wahrscheinliche Geschwindigkeit nennen. Für die ganze Geschwindigkeit haben wir also, wenn die wahrscheinliche Geschwindigkeit mit ψ_w bezeichnet wird, der Gleichung zu genügen

$$4\pi\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^{\psi_w} \psi^2 e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi = \frac{1}{2}$$

oder

$$\int_0^{\varepsilon\psi_w} \psi^2 e^{-\psi^2}\, d\psi = \frac{\sqrt{\pi}}{8}.$$

Das Integral links ist transcendent und lässt sich nicht in geschlossener Form darstellen. Durch Versuche findet man jedoch, dass es gleich $\frac{\sqrt{\pi}}{8}$ wird, wenn

$$\varepsilon\psi_w = 1{,}0875$$

gemacht wird, also haben wir

$$16)\qquad \psi_w = 1{,}0875\,\frac{1}{\varepsilon} = 1{,}0875\left(\frac{2\overline{\psi^2}}{3}\right)^{\frac{1}{2}} = 0{,}88794\,\sqrt{\overline{\psi^2}}.$$

Die wahrscheinliche Geschwindigkeit ist nicht mit der wahrscheinlichsten zu verwechseln, sie ist zufolge 8) das 1,0875fache von dieser und liegt zwischen ihr und der durchschnittlichen.

Die Wahrscheinlichkeit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit ist

$$17)\quad f(\psi_w) = \frac{4\varepsilon}{\sqrt{\pi}}(1{,}0875)^2 e^{-(1{,}0875)^2} = \frac{4\,(1{,}0875)^2}{e^{(1{,}0875)^2}}\left(\frac{3}{2\pi\,\overline{\psi^2}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{1{,}00177}{\sqrt{\overline{\psi^2}}},$$

also fast genau gleich dem Verhältnisse der Geschwindigkeit 1 zu der Quadratwurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate.

Wir sahen, dass die wahrscheinliche Geschwindigkeit in der Mitte aller Geschwindigkeiten steht, über ihr giebt es ebenso viele Geschwindigkeiten als unter ihr. Demnach nimmt sie in der Reihe der

möglichen Geschwindigkeit dieselbe Stellung ein wie die 1 in der Reihe der Zahlen von 0 bis ∞. Messen wir alle Geschwindigkeiten durch diese wahrscheinliche Geschwindigkeit, so haben wir eine Hälfte, die von 0 bis 1 geht, und eine zweite, die von 1 bis ∞ reicht und in der Mitte steht die 1 als wahrscheinliche Geschwindigkeit. Denken wir uns jetzt alle Geschwindigkeiten zur nullten Potenz erhoben und zu einem Durchschnitte vereinigt, so giebt dieses 1, also können wir sagen, die wahrscheinliche Geschwindigkeit ist die durchschnittliche nullte Potenz aller möglichen Geschwindigkeiten. Wir haben jetzt folgende Reihe:

wahrscheinliche Geschwindigkeit ψ_w, bestimmt durch durchschnittliche 0te Potenz der Geschwindigkeiten;

durchschnittliche Geschwindigkeit $\overline{\psi}$, bestimmt durch durchschnittliche 1te Potenz der Geschwindigkeiten;

relativ wahrscheinlichste Geschwindigkeit ψ_0, bestimmt durch durchschnittliche 2te Potenz der Geschwindigkeiten.

Dazu kommt noch die

absolut wahrscheinlichste Geschwindigkeit ψ_m, bestimmt durch durchschnittliche 2te Potenz der Geschwindigkeiten.

Für irgend eine Componente ist die wahrscheinliche Geschwindigkeit bestimmt durch

$$\frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_0^{q_w} e^{-\varepsilon^2 q^2}\, dq = \frac{1}{2}.$$

Daraus findet sich durch Probiren

18) $$q_w = 0{,}47694\, \frac{1}{\varepsilon} = 0{,}47694 \left(\frac{2\overline{\psi^2}}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$= 0{,}38942\, \sqrt{\overline{\psi^2}}.$$

Eine wahrscheinlichste Geschwindigkeit giebt es bei den Componenten nicht, wenn man nicht die Geschwindigkeit Null als solche ansehen will, welche die wahrscheinlichste ist.

Endlich berechnen wir noch $\overline{q^2}$, es ist

$$\overline{q^2} = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} q^2 e^{-\varepsilon^2 q^2}\, dq.$$

Aber es ist nach der letzten Formel in der Anmerkung auf Seite 139

19) $$2 \int_0^{\infty} q^2 e^{-\varepsilon^2 q^2}\, dq = \frac{1}{\varepsilon^3}\, \frac{2!}{2^2\, 1!}\, \sqrt{\pi} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\varepsilon^3}.$$

Also

$$20) \qquad \overline{q^2} = \frac{\overline{\psi^2}}{3},$$

wie wir immer angenommen haben, und

$$21) \qquad \sqrt{\overline{q^2}} = 0{,}57735 \sqrt{\overline{\psi^2}}. \qquad \Big\} \; q = \xi, \eta, \zeta.$$

Zufolge 12) findet man noch

$$22) \qquad \bar{q} = \sqrt{\frac{2\,\overline{q^2}}{\pi}} = 0{,}79788 \sqrt{\overline{q^2}} \qquad \Big\}$$

Ich gebe für alle hier abgeleiteten Geschwindigkeiten als Beispiel die Zahlen für Wasserstoff an:

$\sqrt{\overline{\psi^2}}$	= 184 237 cm/sec.	$\sqrt{\overline{q^2}}$	= 106 369 cm/sec.
ψ_m	= 150 429 „	q_m	= 0 „
ψ_0	= 184 237 „	q_0	= 106 369 „
$\overline{\psi}$	= 169 741 „	$\bar{q}$	= 84 871 „
ψ_w	= 163 591 „	q_w	= 71 745 „

Kommen wir jetzt zurück auf die Boyle-Gay-Lussac'sche Gleichung im Sinne der kinetischen Gastheorie, so ist diese

$$23) \qquad pv = \frac{2}{3}\left(\frac{N\mu}{2}\overline{\psi^2}\right).$$

Besonders leicht interpretirbar wird sie, wenn die wahrscheinlichste Geschwindigkeit eingeführt wird. Alsdann haben wir

$$24) \qquad pv = \left(\frac{1}{2} N\mu\, \psi_m^2\right).$$

Die rechte Seite stellt die wahrscheinlichste lebendige Kraft des Gases dar. Also die Arbeit, um ein Gas unter ständig gleichem Drucke vom Volumen 0 bis zu irgend einem Volumen v zu expandiren, ist gleich der wahrscheinlichsten lebendigen Kraft des Gases bei diesem Volumen und unter dem gegebenen Drucke.

Aehnlich haben wir:

$$25) \qquad pv = \frac{2}{3}\left(\frac{N\mu}{2}\,\psi_0{}^2\right),$$

$$26) \qquad pv = \frac{\pi}{4}\left(\frac{N\mu}{2}\,\overline{\psi}^2\right),$$

$$27) \qquad pv = 0{,}84556\left(\frac{N\mu}{2}\,\psi_w^2\right).$$

In den Klammern stehen immer die lebendigen Kräfte der betreffenden Bewegung. Thatsächlich vorhanden ist nur die lebendige

Kraft $\left(\frac{N\mu}{2}\overline{\psi^2}\right)$, die anderen sind nur rechnerisch ermittelt, sind jedoch alle physikalisch zu definiren.

Einen wichtigen Schluss noch haben wir zu ziehen. Wir haben zwar unter v das Volumen der Masseneinheit verstanden, die Gleichungen gelten aber selbstverständlich, was auch für ein Volumen v bezeichnen möge, wenn nur N stets die entsprechende Zahl der in diesem Volumen enthaltenen Molekeln bedeutet. Ist also V ein beliebiges Volumen und N die Zahl der darin vorhandenen Molekeln, so haben wir, indem von Gleichung 23) Gebrauch gemacht wird:

28) $$pV = \frac{1}{3} N\mu\overline{\psi^2}.$$

Da nun die Temperatur unter sonst gleichen Verhältnissen nicht von der Gasmenge abhängig ist, sondern keine Aenderung erfährt, wenn man gleichtemperirte Gase (wir sagen zunächst noch: gleicher Art) mit einander vereinigt, so kann in der thermokinetischen Definition der Temperatur letztere nur der Grösse $\mu\overline{\psi^2}$ proportional gesetzt werden. Das heisst:

Die thermokinetisch definirte absolute Temperatur ist proportional der mittleren kinetischen Energie einer Molekel, so lange natürlich als diese mittlere kinetische Energie einer Molekel überhaupt einen Sinn hat.

26. Erweiterung des Maxwell'schen Gesetzes auf Gase in Bewegung, Gase mit Molekularkräften, Gase mit Atombewegung, gemischte Gase.

Nun habe ich noch von einigen sehr wichtigen Erweiterungen des Maxwell'schen Gesetzes zu sprechen.

Die erste Erweiterung betrifft den Fall, dass das Gas sich auch als Ganzes bewegt, indem es strömt oder rotirt u. s. f.

Diese lässt sich auf Grund der hier gegebenen Ableitung für die Wahrscheinlichkeitsfunction des Maxwell'schen Gesetzes sehr leicht bewirken. Diese Ableitung bezog sich nämlich auf eine Function, deren Variabele die Differenz zweier Argumente war; vermehren wir jedes der Argumente um eine und dieselbe Grösse, so ändert sich nichts. Die Function für $\varphi(q - \bar{q})$ gilt also ebenso gut für $\varphi(q + r - \overline{q + r})$. Nun kann es kommen, dass die Gase ausser der inneren Bewegung der Molekeln noch eine äussere besitzen, bei der sie als Ganzes strömen oder sich drehen u. s. f. Sind nun die Componenten dieser äusseren Bewegung α, β, γ, so bleibt $\bar{\xi}$ der Mittelwerth auch von $(\xi + \alpha) - \alpha$, $\bar{\eta}$ der von $(\eta + \beta) - \beta$, $\bar{\zeta}$ der von

$(\xi + \gamma) - \gamma$. Aber $\xi + \alpha = U$, $\eta + \beta = V$, $\xi + \gamma = W$ sind die Componenten der **ganzen** Bewegung.

Folglich gelten für ein **bewegtes** Gas die Wahrscheinlichkeitsfunctionen

1)
$$\varphi(U) = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon^2(U-\alpha)^2},$$
$$\varphi(V) = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon^2(V-\beta)^2},$$
$$\varphi(W) = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon^2(W-\gamma)^2},$$
$$\varphi(U, V, W) = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\varepsilon^2[(U-\alpha)^2+(V-\beta)^2+(W-\gamma)^2]}.$$

Die Grösse ε haben wir in diesem Falle, indem die ganze Geschwindigkeit einer jeden Molekel (Molekulargeschwindigkeit einschliesslich der äusseren Geschwindigkeit) mit S bezeichnet wird, aus der Gleichung

2)
$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} S^2 e^{-\varepsilon^2[(U-\alpha)^2+(V-\beta)^2+(W-\gamma)^2]}\, dU\, dV\, dW = \overline{S^2}$$

zu ermitteln.

Da die α, β, γ jedenfalls endlich sind, wird auch

$$\overline{S^2} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} [(\xi+\alpha)^2 + (\eta+\beta)^2 + (\zeta+\gamma)^2]\, e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

$$= \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} (\xi^2+\eta^2+\zeta^2+\alpha^2+\beta^2+\gamma^2+2\alpha\xi+2\beta\eta + 2\zeta\gamma)\, e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Nun sind die Integrationen unabhängig von einander, demnach wird, weil allgemein $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\, dx = \sqrt{\pi}$ ist,

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\varepsilon^2\xi^2} d\xi = \overline{\xi^2}.$$

Ferner haben wir

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \xi\, e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 0$$

und

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 1,$$

somit

3) $$\overline{S^2} = \overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2} + \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = \overline{\psi^2} + \chi^2,$$

woselbst χ die Geschwindigkeit allein der Bewegung des Gases als Ganzes darstellt. Andererseits ist aber wie früher

$$\varepsilon^2 = \frac{3}{2\,\overline{\psi^2}}, \qquad \overline{\psi^2} = \frac{3}{2\,\varepsilon^2},$$

also

$$\frac{3}{2\,\varepsilon^2} = \overline{S^2} - \chi^2$$

und

4) $$\varepsilon = \left(\frac{3}{2\,(\overline{S^2} - \chi^2)}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Es tritt also nur an Stelle von $\overline{\psi^2}$ das $\overline{S^2} - \chi^2$ ein. Alles andere bleibt ungeändert.

Das ist ein grosser Vortheil der hier für die Wahrscheinlichkeitsfunction gegebenen Ableitung, dass der Fall einer hinzukommenden besonderen Bewegung des Gases (gleichgültig welcher Art) sich so leicht erledigt, was bei anderen Ableitungen keineswegs stattfindet.

Zur bequemeren Darstellung von $f(U, V, W)$ führen wir auch hier sphärische Coordinaten ein, indem wir setzen:

$$\begin{aligned} U &= S\cos\vartheta, \\ V &= S\sin\vartheta\cos\omega, \\ W &= S\sin\vartheta\sin\omega. \end{aligned}$$

Es ist dann wie sonst

$$dU\,dV\,dW = S^2\,dS\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\omega,$$

ferner nach bekannten Formeln der analytischen Geometrie

5) $$(U-\alpha)^2 + (V-\beta)^2 + (W-\gamma)^2 = S^2 + \chi^2 - 2\,S\chi\cos(S, \chi),$$

wo (S, χ) der Winkel ist zwischen der Richtung der Gesammtbewegung und der der besonderen Bewegung des Gases als Ganzes. Denken wir uns das Coordinatensystem so gelegt, das seine x-Axe mit der letztgenannten Richtung zusammenfällt, so wird $(S, \chi) = \vartheta$, $\beta = \gamma = 0$, $\alpha = \chi$ und

6) $$f(U, V, W)\,dU\,dV\,dW = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 S^2\, e^{-\varepsilon^2(S^2+\chi^2-2S\chi\cos\vartheta)}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\omega\,dS.$$

Die Wahrscheinlichkeit also, dass die Geschwindigkeit einer Molekel ohne Rücksicht auf die Richtung überhaupt zwischen S und $S + dS$ liegt, ist hiernach

$$7_1) \quad f(S)\,dS = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} S^2 e^{-\varepsilon^2(S^2+\chi^2-2S\chi\cos\vartheta)} \sin\vartheta\, d\omega\, d\vartheta\, dS.$$

Die Integration nach ω giebt den Factor 2π. Die nach ϑ den Factor

$$-\left(\frac{1}{\varepsilon^2 2S\chi}\, e^{-\varepsilon^2 2S\chi\cos\vartheta}\right)_0^{\pi} = \frac{+1}{\varepsilon^2 2S\chi}\,(e^{-2\varepsilon^2 S\chi} - e^{+2\varepsilon^2 S\chi}),$$

somit wird

$$7_2) \qquad f(S)\,dS = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\,\frac{S}{\chi}\,(e^{-\varepsilon^2(S-\chi)^2} - e^{-\varepsilon^2(S+\chi)^2})\,dS,$$

eine Gleichung, welche von **Maxwell** herrührt und für $\chi = 0$ zu der früheren Gleichung für $f(\psi)\,d\psi$ führt.

Wir können auch die Druckgleichung auf den Fall erweitern, dass das Gas sich in Strömung befindet. Wir haben dabei von den Gleichungen unter 3), Abschnitt 23, Gebrauch zu machen. Die Strömung gehe in Richtung der positiven x-Axe vor sich, der Transport von bewegender Kraft in dieser Richtung ist dann für die Zeiteinheit, indem der Buchstaben u mit dem n vertauscht wird:

$$\left.\begin{aligned} n_x(\xi+\chi) &= n\mu f(\xi+\chi,\eta,\zeta)\,(\xi+\chi)^2\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dy\,dz \\ n_x(\eta) &= n\mu f(\xi+\chi,\eta,\zeta)\,(\xi+\chi)\eta\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dy\,dz \\ n_x(\zeta) &= n\mu f(\xi+\chi,\eta,\zeta)\,(\xi+\chi)\zeta\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dy\,dz \end{aligned}\right\}$$

In der entgegengesetzten Richtung haben wir:

$$\left.\begin{aligned} n_x(\xi-\chi) &= n\mu f(\xi-\chi,\eta,\zeta)\,(\xi-\chi)^2\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dy\,dz \\ n_y(\eta) &= n\mu f(\xi-\chi,\eta,\zeta)\,(\xi-\chi)\eta\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dy\,dz \\ n_z(\zeta) &= n\mu f(\xi-\chi,\eta,\zeta)\,(\xi-\chi)\zeta\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dy\,dz \end{aligned}\right\} 8)$$

Die letzteren Werthe sind zu den ersteren zu addiren und dann ist nach $\xi+\chi, \eta, \zeta$ bezw. $\xi-\chi, \eta, \zeta$ nach ξ von 0 bis ∞, nach η, ζ von $-\infty$ bis $+\infty$ zu integriren. Das giebt also insgesammt

$$p_x = \frac{n\mu}{2}\,[\overline{(\xi+\chi)^2} + \overline{(\xi-\chi)^2} + \overline{(\xi+\chi)\eta} + \overline{(\xi-\chi)\eta} + \overline{(\xi+\chi)\zeta} + \overline{(\xi-\chi)\zeta}]\,dy\,dz.$$

Die Summe zweier Mittelwerthe ist gleich dem Mittelwerthe der Summe, somit

$$p_x = n\mu\,(\overline{\xi^2} + \overline{\chi^2} + \overline{\xi\eta} + \overline{\xi\zeta}).$$

Die Mittelwerthe so gebildet, wie oben angegeben ist. Aber dann ist, weil η, ζ alle Werthe von $-\infty$ bis $+\infty$ durchlaufen, während die ξ nur positiv bleiben, $\overline{\xi\eta} = \overline{\xi\zeta} = 0$, somit, weil auch $\overline{\chi^2} = \chi^2$ ist

$$9) \qquad p_x = n\mu\,(\overline{\xi^2} + \chi^2)$$

oder indem wir wie früher $\overline{\xi^2} = \frac{1}{3}\,\overline{\psi^2}$ setzen:

$$10) \qquad p_x = n\mu\,(\tfrac{1}{3}\,\overline{\psi^2} + \chi^2).$$

Der Druck in der Strömungsrichtung ist also so gross, wie der normale im Ruhezustande, vermehrt um die Energie der Strömungsbewegung. Da χ^2 ungeändert bleibt, wenn $+\chi$ in $-\chi$ verwandelt wird, herrscht der gleiche Druck auch entgegengesetzt der Strömungsbewegung. Senkrecht zur Strömungsbewegung haben wir dagegen wie früher

11) $$p_y = p_z = n\mu\tfrac{1}{3}\overline{\psi^2},$$

also einen geringeren Druck.

$\frac{n\mu}{2}\overline{\psi^2}$ ist die mittlere lebendige Kraft allein der Molekularbewegung in der Volumeneinheit während der Strömungsbewegung. Kommt dem Gase von aussen keine Energie zu, so muss, weil dann seine Gesammtenergie trotz der Strömung ungeändert bleibt

12) $$\overline{\psi^2} + \chi^2 = \overline{\psi'^2}$$

sein, woselbst $\overline{\psi'}$ die Geschwindigkeit der Molekel im Ruhezustande des Gases bedeutet, also ist ψ jedenfalls kleiner als ψ', somit ist der Seitendruck eines abgeschlossen gegen die Aussenwelt strömenden Gases jedenfalls geringer als der eines ruhenden und überhaupt ist auch die Energie seiner reinen Molekularbewegung geringer als im Ruhezustande. Ist also die Temperatur jener Energie proportional, so folgt, dass ein Gas, welches zu strömen beginnt, sich zugleich abkühlt, wie die Erfahrung auch bestätigt. Wir kommen hierauf später nochmals zurück, hier handelte es sich nur um die Druckgleichung an sich.

Zweitens haben wir von irgend welchen Kraftwirkungen, welche die Molekel während ihrer Bewegung durch andere Molekeln etwa erfährt, ganz abgesehen. Nun müssen sich allerdings solche Kraftwirkungen, wenn sie vorhanden sind, im Laufe der Zeit gegenseitig aufheben, denn da eine Molekel sich nach allen Richtungen unterschiedslos bewegt, erlitte sie auch nach allen Richtungen solche Kraftwirkungen, und da im Durchschnitt alle Molekeln gleich wirken, müssten sich im Laufe der Zeit die Wirkungen compensiren. Die Kraftwirkungen als solche werden deshalb im Wahrscheinlichkeitsgesetze keinen Ausdruck finden können. Soweit sie in Betracht kommen, bliebe dieses Gesetz ungeändert. Allein die Kraftwirkungen repräsentiren eine gewisse Energie und diese wiederum bedingt, dass die Bewegung der Molekeln nun in so fern gebunden ist, als sie dem Principe der Erhaltung der Energie gehorchen muss. Zwischen den Geschwindigkeiten und der Energie der Kräfte besteht also eine Beziehung, welche nicht unbeachtet gelassen werden darf. Ist nun diese Energie für die Kraftcomponenten in Richtung der x-Axe, in einem Stadium der Bewegung, in welchem die Geschwindigkeiten ξ_k, η_k, ζ_k sind, ω_{kx}, und haben ω_{ky}, ω_{kz} die entsprechende Bedeutung für die Kraftcomponenten

in Richtung der y- bezw. z-Axe, geben ferner $\overline{\omega_x}$, $\overline{\omega_y}$, $\overline{\omega_z}$ die Mittelwerthe dieser Energieen an, so haben wir zu den Producten unter 3) bezw. 4) in Abschnitt 24, falls allgemein $\varphi'(\omega)$ bedeutet, dass eine Molekel die potentielle Energie ω hat, noch die Factoren hinzuzufügen

13) $$\varphi'(\omega_{1x})\,\varphi'(\omega_{1y})\,\varphi'(\omega_{1z})\,\varphi'(\omega_{2x})\,\varphi'(\omega_{2y})\,\varphi'(\omega_{2z})\,\ldots\ldots \varphi'(\omega_{nx})\,\varphi'(\omega_{ny})\,\varphi'(\omega_{nx})$$

bezw.

14) $$\varphi'(\omega_{1x}-\overline{\omega_x})\,\varphi'(\omega_{1y}-\overline{\omega_y})\,\varphi'(\omega_{1z}-\overline{\omega_z})\,\varphi'(\omega_{2x}-\overline{\omega_x})\,\varphi'(\omega_{2y}-\overline{\omega_y})\,\varphi'(\omega_{2z}-\overline{\omega_z})\,\ldots\ldots\,\varphi'(\omega_{nx}-\overline{\omega_x})\,\varphi'(\omega_{ny}-\overline{\omega_y})\,\varphi'(\omega_{nz}-\overline{\omega_z})$$

und die ω entsprechen nach dem Principe der Erhaltung der Kraft der Bedingung

15) $$2\left(\sum_{k=1}^{k=n}(\omega_{kx}-\overline{\omega_x})+\sum_{k=1}^{k=n}(\omega_{ky}-\overline{\omega_y})+\sum_{k=1}^{k=n}(\omega_{kz}-\overline{\omega_z})\right) = \sum_{k=1}^{k=n}(\psi_k^2-\overline{\psi^2}).$$

Nunmehr ist das Maximum zu suchen mit Rücksicht sowohl auf die $\overline{\xi}$, $\overline{\eta}$, $\overline{\zeta}$ (wie früher S. 136) als auch auf die $\overline{\omega_x}$, $\overline{\omega_y}$, $\overline{\omega_z}$. Da jedoch die φ von den φ' ganz unabhängig sein müssen, bleibt alles Frühere ungeändert und das Maximum ist in Bezug auf das neue Product der φ' für sich zu ermitteln. Nennen wir dieses Product Π, so ist sein Maximum relativ, weil noch die Bedingungsgleichung zu erfüllen ist, nach der bekannten Regel ist hiernach

$$\Pi + 2\lambda'[\Sigma(\omega_{kx}-\overline{\omega_x})+\Sigma(\omega_{ky}-\overline{\omega_y})+\Sigma(\omega_{kz}-\overline{\omega_z})-\Sigma(\psi_k^2-\overline{\psi^2})]$$

zu einem absoluten Maximum durch Differentiation nach den $\overline{\omega}$ zu machen, wobei λ' irgend ein von den $\overline{\omega}$ jedenfalls unabhängiger Factor ist.

Genau so wie früher ergiebt sich hiernach für irgend eines der φ'

$$\frac{d\log\varphi'(\omega_{kp}-\overline{\omega_p})}{d(\omega_{kp}-\overline{\omega_p})} = -2\lambda', \quad k = 1, 2, 3\cdots, n;\ p = x, y, z$$

und es wird

$$\varphi'(\omega_{kp}-\overline{\omega_p}) = (B)e^{-2\lambda'(\omega_{kp}-\overline{\omega_p})},$$

somit auch

16) $$\varphi'(\omega_{kp}) = (B)\,e^{-2\lambda'\omega_{kp}}$$

und allgemein

17) $$\varphi'(\omega_x)\,\varphi'(\omega_y)\,\varphi'(\omega_z) = (B^3)\,e^{-2\lambda'(\omega_x+\omega_y+\omega_z)}.$$

Aber $\omega_x + \omega_y + \omega_z$ ist die gesammte potentielle Energie der Kräfte, heisst diese ω, so haben wir, indem f' die Wahrscheinlichkeit bedeutet, dass eine Molekel die potentielle Energie ω, bestehend aus den drei Theilenergieen ω_x, ω_y, ω_z, hat

18) $$f'(\omega_x, \omega_y, \omega_z) = B^3 e^{-2\lambda'(\omega_x+\omega_y+\omega_z)} = B^3 e^{-2\lambda'\omega}.$$

Mit diesen φ' und f' sind die entsprechenden φ und f zu multipliciren. Hiernach erweitert sich das Maxwell'sche Gesetz dahin, dass, wenn die Molekeln Kräfte auf einander ausüben, die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit zwischen ξ und $\xi + d\xi$, η und $\eta + d\eta$, ζ und $\zeta + d\zeta$, bei einer potentiellen Energie zwischen ω_x und $\omega_x + d\omega_x$, ω_y und $\omega_y + d\omega_y$, ω_z und $\omega_z + d\omega_z$ ist:

19)
$$\varphi(\xi)\,\varphi'(\omega_x)\,d\xi\,d\omega_x = Ce^{-\varepsilon^2\xi^2 - 2\lambda'\omega_x}\,d\xi\,d\omega_x,$$
$$\varphi(\eta)\,\varphi'(\omega_y)\,d\eta\,d\omega_y = Ce^{-\varepsilon^2\eta^2 - 2\lambda'\omega_y}\,d\eta\,d\omega_y,$$
$$\varphi(\zeta)\,\varphi'(\omega_z)\,d\zeta\,d\omega_z = Ce^{-\varepsilon^2\zeta^2 - 2\lambda'\omega_z}\,d\zeta\,d\omega_z;$$
$$f(\xi, \eta, \zeta)\,f'(\omega_x, \omega_y, \omega_z)\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,d\omega_x\,d\omega_y\,d\omega_z = C^3 e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) - 2\lambda'(\omega_x+\omega_y+\omega_z)}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,d\omega_x\,d\omega_y\,d\omega_z,$$

wobei

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \psi^2, \quad \omega_x + \omega_y + \omega_z = \omega.$$

Anwenden lassen sich diese allgemeineren Gleichungen nicht, denn es ist durchaus nicht bekannt, wie die Molekeln auf einander aus der Ferne wirken, die Energieen ω kennen wir nicht.

Da die Energieen als solche positiv sind, muss die Grösse λ' auch positiv sein, hieraus folgt, dass durch die Existenz der Kräfte die Mittelwerthe der Geschwindigkeiten und ihrer Potenzen sich verkleinern, es verkleinert sich also auch der Eigendruck des Gases.

Die dritte Erweiterung, von der noch zu sprechen ist, besteht in Folgendem: Die Molekeln sind als mathematische Punkte behandelt worden, wären sie starre Körper, so hätte das auch nichts zu bedeuten, selbst dann nicht, wenn sie als solche auch etwa rotiren würden, das Maxwell'sche Gesetz bliebe bestehen, statt Molekel hätten wir nur zu sagen: Schwerpunkt der Molekel. Nun aber verlangen die in der Chemie studirten Eigenschaften, dass die Molekeln als aus einzelnen Atomen bestehend angesehen werden, und zwar nicht allein bei Gasen, welche chemisch zusammengesetzt sind, sondern auch bei Gasen, welche Elemente sind. Ueber die Zahl der Atome in einer Molekel sind wir nicht unterrichtet, nur die Zahl der Atomcomplexe kennen wir, d. h. der Aggregate von Atomen, welche jedes für sich ein zusammengehöriges System bildet, und wenn wir von einatomigen, zweiatomigen, dreiatomigen u. s. f. Molekeln reden, meinen wir auch, dass es sich um Molekeln handelt, die aus einem, aus zwei, aus drei u. s. f. Atomcomplexen bestehen, deren jeder Eigenschaften hat, die gerade seine Atome zu einem System zusammenhalten. Nun kann es gar nicht ausbleiben, dass, wenn die Molekeln wirklich zusammenstossen, dadurch auch in ihnen Erzitterungen entstehen, welche die Atome einzeln oder in Complexen in Bewegung setzen. Im Allgemeinen werden also die Atome in der Molekel noch gesonderte Bewegungen ausführen, worüber schon früher gesprochen ist. Es können nun

zwei Fälle eintreten, entweder behält eine Molekel stets dieselben Atome, und, wenn es ihre Atome wechselt, bleibt eine Molekel stets aus Atomen gleicher Gattungen in stets gleicher Zahl zusammengesetzt, oder dieses findet nicht statt, und einige Molekeln verlieren Atome, zerlegen sich, während andere möglicherweise welche gewinnen, also sich erweitert zusammensetzen. Der erste Fall ist der eines bestimmten chemisch unveränderlichen Körpers, der zweite eines Körpers, der chemisch sich ändert, indem in ihm Dissociationen und Bindungen Platz greifen. Gase können sich je nach ihrem Zustande, z. B. ihrer Temperatur, in beiden Fällen befinden.

Von vornherein ist klar, dass keine innere Bewegung in einem Körper, welche auf Kräften beruht, die dem Gesetze der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung unterworfen sind, die Bewegung seines Schwerpunktes ändern kann. Zerspränge die Erde in staubgleiche Splitter, die sich durch den ganzen Weltraum zerstreuten, der Schwerpunkt der Erde würde nach wie vor die gewohnte Bewegung um die Sonne vollführen. Gilt also das Gesetz der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung auch für die Kräfte, welche zwischen den Atomen wirken, so kann im ersten Falle (durchschnittliche Erhaltung der Atome im Molekel) die Bewegung der Molekel als Ganzes (ihres Schwerpunktes) durch die Bewegung der Atome in ihr nicht beeinflusst werden. Das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz bleibt alsdann gleichfalls bestehen. In der durch die Gleichungen 19) erweiterten Form gälte es nicht allein für die Molekeln, sondern auch für die Atome, nur würden ξ, η, ζ die Atomgeschwindigkeiten, ω_x, ω_y, ω_z die Atomenergieen (mechanische Energieen und chemische) bedeuten und man hätte nur darauf zu achten, dass bei den Atomen für die ξ, η, ζ unter allen Umständen endliche Werthe angesetzt werden müssen, weil sonst die Molekeln zerfallen würden. Die ω sind ohnedies stets endliche Grössen.

Im zweiten Falle lässt sich, so lange die Zertheilung der Molekeln oder deren Vergrösserung fortgeht, kaum etwas voraussagen. Die Gleichungen 19) gelten dann immer nur für Momente, und dieses auch nur, wenn die Zertheilung und Vergrösserung, im Verhältniss zu den Geschwindigkeitsänderungen langsam geschieht. Bliebe auch — was noch zweifelhaft ist — ihre allgemeine Form erhalten, die Constanten und Energieen würden ständig variiren.

Endlich viertens kann es vorkommen, dass ein Gas überhaupt nicht homogen ist, indem es aus einer Mischung verschiedener Gase besteht, wie beispielsweise die Luft. Die Erfahrung hat gelehrt:

Mischungen idealer Gase verhalten sich genau so, wie die einzelnen idealen Gase; mischt man ideale Gase, so tritt keinerlei merkbare Aenderung ein (abgesehen natürlich davon, dass Druck und Volumen sich ändern), namentlich bleibt die Temperatur ungeändert.

Daraus folgt sofort, dass das Maxwell'sche Gesetz für solche Mischungen genau so gilt, wie für homogene Gase und zwar gilt es für jeden Bestandtheil für sich, indem von Bestandtheil zu Bestandtheil die Constante ε andere und andere Werthe aufweist. Der Einfachheit halber nehmen wir ein Gemisch von zwei Gasen an. Die Geschwindigkeitscomponenten in dem einen Gase seien ξ_1, η_1, ζ_1; die im anderen ξ_2, η_2, ζ_2, die Werthe der Constante ε seien ε_1 bezw. ε_2.

Für eine Molekel des ersten Gases ist dann

$$f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1) = f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) = \left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\varepsilon_1^2(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2)},$$

für eine des zweiten Gases

$$f(\xi_2, \eta_2, \zeta_2) = f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) = \left(\frac{\varepsilon_2}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\varepsilon_2^2(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2)}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass zugleich die erste Molekel die Geschwindigkeitscomponenten ξ_1, η_1, ζ_1 und die zweite die ξ_2, η_2, ζ_2 hat, wird hiernach

$$f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2).$$

Die beiden Molekeln können zusammenstossen, wir nehmen an, sie thun es, gehen dann ihre Componenten über in ξ'_1, η'_1, ζ'_1; ξ'_2, η'_2, ζ'_2, so muss die Wahrscheinlichkeit, dass sie zugleich diese neuen Componenten haben, so gross sein, wie die, dass sie die Componenten ξ_1, η_1, ζ_1; ξ_2, η_2, ζ_2 hatten, denn jene ergeben sich mit Nothwendigkeit aus diesen, also haben wir

$$f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) = f(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2) f(\xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2).$$

Nun ändert sich aber, wenn, wie wir stets angenommen haben, die Molekeln sich wie völlig elastische Kugeln verhalten und Kräfte zwischen ihnen nicht wirken, ihre gemeinschaftliche Energie durch den Stoss nicht, hat also die erste Molekel durch den Stoss die Energie a gewonnen, so muss die zweite die Energie a verloren haben, somit folgt

$$\frac{1}{2}\mu_1(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2) = \frac{1}{2}\mu_1(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) + a,$$

und zugleich

$$\frac{1}{2}\mu_2(\xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2) = \frac{1}{2}\mu_1(\xi_2'^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) - a,$$

woselbst μ_1 die Masse der ersten, μ_2 die der zweiten Molekel bedeutet. Hiernach haben wir

$$20)\quad f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) = f\left(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + \frac{2a}{\mu_1}\right) f\left(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 - \frac{2a}{\mu_2}\right).$$

Setzen wir für die f ihre Werthe ein, so wird also [1])

$$1 = e^{-\varepsilon_1^2 \frac{2a}{\mu_1} + \varepsilon_2^2 \frac{2a}{\mu_2}},$$

somit

$$\frac{\varepsilon_1^2}{\mu_1} = \frac{\varepsilon_2^2}{\mu_2}$$

oder zufolge der Werthe von ε_1^2 und ε_2^2, nämlich

$$\varepsilon_1^2 = \frac{3}{2\overline{\psi_1^2}}, \qquad \varepsilon_2^2 = \frac{3}{2\overline{\psi_2^2}},$$

21) $$\mu_1 \overline{\psi_1^2} = \mu_2 \overline{\psi_2^2}.$$

Daraus folgt: die mittlere lebendige Kraft ist in dem einen Bestandtheile so gross wie in dem anderen. Das gilt nun selbstverständlich für alle Bestandtheile, wenn deren mehr als zwei vorhanden sind.

In jedem Gasgemisch haben alle Molekeln, unabhängig davon, welchem Bestandtheile sie angehören, eine und dieselbe mittlere lebendige Kraft.

Sofort können wir hieraus und aus dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze einen neuen Satz ableiten.

Offenbar gilt der obige Satz ebenso, wenn die Gase getrennt sind, falls sie sich nur sonst unter genau gleichen Verhältnissen befinden, denn durch das Vermischen wird, wie wir gesehen haben (und die Erfahrung mit grosser Annäherung bestätigt), nichts geändert. Haben nun zwei Gase gleiches Volumen, gleichen Druck und gleiche Temperatur (thermokinetisch gemessen), so wird nach Gleichung 28) in Abschnitt 25

$$N_1 \mu_1 \overline{\psi_1^2} = N_2 \mu_2 \overline{\psi_2^2},$$

also wegen Gleichung 21)

22) $$N_1 = N_2.$$

Das heisst allgemein:

Unter gleichem Drucke und gleicher Temperatur haben gleiche Volumina verschiedener Gase gleich viele Molekeln.

Das ist der Satz von Avogadro. Wir sahen früher, Abschnitt 22, dass die Erfahrung ergeben hatte, Gase hätten unter gleicher Temperatur und gleichem Drucke in gleichen Volumina gleich viele Molekulargewichte. Jetzt wird die Bedeutung klarer, indem jedes Molekulargewicht sich an eine Molekel bindet.

Ferner vermischen wir Gase mit einander und nennen den Druck, den sie dann zusammen ausüben, p, so ist

---

[1]) Wie man aus der obigen Functionalgleichung die Functionen selbst, das Maxwell'sche Gesetz, ableiten kann, wird in G. Kirchhoff's Vorlesungen über die Theorie der Wärme S. 152 erwiesen.

23) $$p = \frac{1}{3}(n_1 \mu_1 \overline{\psi_1^2} + n_2 \mu_2 \overline{\psi_2^2} + \cdots + n_k \mu_k \overline{\psi_k^2}),$$

woselbst die Indices sich auf die verschiedenen Gase beziehen und die n, μ, $\overline{\psi^2}$ die bekannten Bedeutungen haben. Nun ist aber für jedes einzelne der Gase für sich der Druck

$$p_1 = \frac{1}{3} n_1 \mu_1 \overline{\psi_1^2}, \quad p_2 = \frac{1}{3} n_2 \mu_2 \overline{\psi_2^2}, \cdots, \quad p_k = n_k \mu_k \overline{\psi_k^2},$$

also

24) $$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_k,$$

das heisst: der Gesammtdruck ist gleich der Summe der Drucke, die jedes der Gase für sich allein ausüben würde.

Man nennt dieses Gesetz das der Partialdrucke, es stammt von Dalton. Es folgt aber aus diesem Satze nicht etwa, dass ein Gemisch jedes der Gase nur unter seinem Partialdrucke steht, vielmehr steht es unter dem Gesammtdrucke.

27. Die mittlere Weglänge der Molekeln.

Für gewisse Fragen in der Gastheorie ist die Kenntniss der mittleren Länge des Weges, den eine Molekel frei, d. h. ohne gegen andere Molekeln anzustossen, zurücklegen kann, von Wichtigkeit. Clausius war es, der diese Grösse in die Wissenschaft eingeführt und damit ein neues Untersuchungsgebiet eröffnet hat. Veranlasst wurde er zu ihrer Berechnung durch die excessiv grossen Werthe, welche er für die durchschnittliche Geschwindigkeit der Gasmolekeln ermittelt hatte. Man erhob nämlich daraus gegen die kinetische Gastheorie das Bedenken, dass, wenn ihren Rechnungen zufolge die Gasmolekeln sich mit so grosser Geschwindigkeit bewegen sollten, ein Gas sich sofort nach allen Richtungen ausbreiten müsse, selbst wenn es in einen Raum gebracht würde, der schon ein anderes Gas enthält. Mit anderen Worten, Gase müssten mit grosser Schnelligkeit durch andere Gase diffundiren, was aber der Erfahrung nach keineswegs der Fall ist, da im Gegentheil die Diffusion der Gase durch Gase im Verhältniss zu der Geschwindigkeit der Molekularbewegung ausserordentlich langsam vor sich geht. Da berechnete eben Clausius, wie weit eigentlich eine Gasmolekel sich frei bewegen kann, bis sie gegen eine andere, oder bis eine andere gegen sie anstösst, und kam zu einer so minimalen Grösse, dass hieraus sofort die grosse Langsamkeit der Diffusion klar wurde. Später gewann diese Grösse, eben die mittlere molekulare Weglänge, auch für die Theorie der Reibung der Gase und für andere Fragen in der Gaslehre grosse Bedeutung. Ich werde ihre Ableitung erst nach den von Clausius und Maxwell ausgearbeiteten und allgemein anerkannten Methoden darstellen und dann dasjenige vor-

führen, was ich selbst dazu zu sagen habe; es kann nämlich Niemandem, der sich mit den hierüber geführten Untersuchungen etwas genauer beschäftigt, entgehen, dass hier trotz der sorgfältigen Arbeiten noch Vieles unsicher und unklar ist.

Eine Molekel bewege sich nach allen möglichen Richtungen mit der mittleren Geschwindigkeit $\overline{\psi}$. Welches ist der Weg, den sie im Durchschnitt zwischen zwei auf einander folgenden Zusammenstössen zurücklegt? Sei der Weg überhaupt l, ist τ die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen, so haben wir

1) $$l = \tau\psi.$$

Der mittlere Weg zwischen zwei Zusammenstössen wird also

2_1) $$\bar{l} = \overline{\tau\psi}.$$

Darf man für $\overline{\tau\psi}$ setzen $\bar{\tau}\,\overline{\psi}$, so bedeutet $\bar{\tau}$ die mittlere Bewegungsdauer zwischen zwei Zusammenstössen.

Bezeichnen wir aber mit ν die Anzahl der Zusammenstösse in der Zeiteinheit, so ist der mittlere Werth von τ gleich

3) $$\bar{\tau} = \frac{1}{\nu - 1},$$

also ist die mittlere Weglänge $\bar{l}$ gleich

2_2) $$\bar{l} = \frac{\overline{\psi}}{\nu - 1}$$

und es ist die Grösse ν zu bestimmen [1]).

Nach Clausius und Anderen verfährt man in folgender Weise: Wir sprechen allgemein von einem Zusammenstosse zweier Molekeln, wenn die Bahn einer Molekel durch die Nähe einer anderen Molekel geknickt oder gar zurückverlegt wird. Es ist dazu nicht nöthig, dass die Molekeln substanziell auf einander prallen, es genügt schon, wenn eine Molekel einer anderen so nahe kommen kann, dass ihre Bahn jene Aenderung erfährt. Die Molekeln hätten dann gewisse Sphären um sich, die sie gegenseitig nicht durchdringen können. Von vornherein steht zu vermuthen, dass diese Sphären nichts an sich Unveränderliches sind, dass vielmehr zwei Sphären sich um so mehr durchdringen können, je heftiger der Zusammenstoss ist, je grösser die Geschwindigkeitsdifferenz in Richtung der Verbindungslinie ist. Wir nehmen aber an, dass es sich um Mittelwerthe handelt und sprechen von einem mittleren Radius der Wirkungssphäre, indem wir darunter die halbe grösste Weite verstehen, bis zu der sich zwei Molekeln im Durchschnitt nicht nahe kommen können, ohne dass sie im vorbezeichneten Sinne zusammenstossen. σ sei diese mittlere Wirkungsweite.

---

[1]) $\nu - 1$, weil jeder Weg durch zwei Stosspunkte begrenzt ist.

Zunächst sei angenommen, die anderen Molekeln ruhten und eine Molekel bewege sich zwischen ihnen. Indem sie sich bewegt, beschreibt der vordere Theil der Wirkungssphäre einen cylindrischen Raum. Zusammenstossen kann sie nur mit Molekeln, die sich innerhalb dieses Raumes befinden. Ist aber υ das Volumen dieses Raumes für die in der Zeiteinheit zurückgelegte Weglänge, n die Anzahl der Molekeln in der Volumeneinheit, so beträgt die wahrscheinliche Zahl Molekeln in diesem Raume $n\upsilon$, also ist die Wahrscheinlichkeit w für den Zusammenstoss mit irgend einer dieser Molekeln gleich n, multiplicirt mit dem Verhältnisse des Volumens υ zu der Volumeneinheit, d. h.

4) $$w = n\upsilon.$$

υ ist gleich dem Inhalte eines Cylinders von der Länge $\overline{\psi}$ und dem Querschnitte $\pi\sigma^2$, der nach beiden Seiten durch Halbkugeln vom Radius σ bezw. $-\sigma$ geschlossen ist, also

$$\upsilon = \pi\sigma^2\overline{\psi} + \frac{2}{3}\pi\sigma^3 - \frac{2}{3}\pi\sigma^3 = \pi\sigma^2\overline{\psi}$$

und

5_1) $$w = n\pi\sigma^2\overline{\psi}.$$

Wenn die anderen Molekeln nicht in Ruhe verharren, sondern sich bewegen, können wir auf den früheren Fall zurückgelangen, indem wir der sich bewegenden Molekel nur diejenige Bewegung zuschreiben, die ihr im Durchschnitt relativ zu den anderen Molekeln zukommt. Nennen wir diese $\overline{\psi_r}$, so bliebe also die obige Formel bestehen, nur wäre anstatt $\overline{\psi}$ diese relative Geschwindigkeit $\overline{\psi_r}$ zu setzen, also ist für diesen Hauptfall

5_2) $$w = n\pi\sigma^2\overline{\psi_r}.$$

Dieselbe Grösse giebt aber auch die wahrscheinliche Anzahl Zusammenstösse in der Zeiteinheit. Hiernach wird

6_1) $$\nu = w = n\pi\sigma^2\overline{\psi_r},$$

somit

7_1) $$\bar{l} = \frac{\overline{\psi}}{n\pi\sigma^2\overline{\psi_r} - 1}.$$

Die Grösse $\overline{\psi_r}$ ist leicht zu bestimmen, wenn wir allen Molekeln nur eine und dieselbe mittlere Geschwindigkeit zuschreiben; zunächst haben wir, indem mit $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$ die mittleren Geschwindigkeitscomponenten der hervorgehobenen Molekel bezeichnet werden und mit $\bar{\xi}', \bar{\eta}', \bar{\zeta}'$ die einer der anderen

$$\overline{\psi_r^2} = (\bar{\xi} - \bar{\xi}')^2 + (\bar{\eta} - \bar{\eta}')^2 + (\bar{\zeta} - \bar{\zeta}')^2.$$

Nehmen wir die Bewegungsrichtung der einen Molekel zur Axe sphärischer Coordinaten, so wird

$$\bar{\xi} - \bar{\xi}' = \bar{\psi} \cos\vartheta,$$
$$\bar{\eta} - \bar{\eta}' = \bar{\psi} \sin\vartheta \cos\omega,$$
$$\bar{\zeta} - \bar{\zeta}' = \bar{\psi} \sin\vartheta \sin\omega,$$

somit

8) $$\bar{\psi}_r = \bar{\psi} \sqrt{2(1 - \cos\vartheta)} = 2\bar{\psi} \sin\frac{\vartheta}{2}.$$

Dieses gilt für alle Molekeln, welche um ϑ gegen die Bewegungsrichtung der hervorgehobenen Molekel geneigt sind. Die Zahl dieser und die aller, welche Bahnen haben, die um einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ gegen die bezeichnete Richtung geneigt sind, verhält sich zu der Zahl der in einer mit dem Radius 1 um die Molekel geschlagenen Kugel vorhandenen Molekeln wie die Fläche einer Zone von der Weite ϑ und der Breite $d\vartheta$ auf der Kugelfläche zu der Fläche der ganzen Kugel, wir haben also noch mit $2\pi \sin\vartheta d\vartheta$ zu multipliciren, durch 4π zu dividiren und nach ϑ von 0 bis 180^0 zu integriren, hiernach wird

$$\bar{\psi}_r = \bar{\psi} \int_0^{\pi} \sin\frac{\vartheta}{2} \sin\vartheta d\vartheta = 4\bar{\psi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2\frac{\vartheta}{2} \cos\frac{\vartheta}{2} d\left(\frac{\vartheta}{2}\right),$$

oder

9_1) $$\bar{\psi}_r = \frac{4}{3} \bar{\psi}.$$

Zuletzt erhalten wir also

6_2) $$\nu = \frac{4}{3} \pi n \sigma^2 \bar{\psi}$$

und

7_2) $$\bar{l} = \frac{\bar{\psi}}{\frac{4}{3} \pi n \sigma^2 \bar{\psi} - 1}.$$

Gewöhnlich lässt man das Glied -1 als sehr klein gegen das erste Glied fort, dann wird

7_3) $$\bar{l} = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi n \sigma^2}.$$

Den Zähler haben wir uns mit der Volumeneinheit multiplicirt zu denken, da er sich auf die Volumeneinheit beziehen sollte. Multipliciren wir nun Zähler und Nenner mit σ, so ist auch

7_4) $$\frac{\bar{l}}{\sigma} = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi n \sigma^3},$$

das heisst, die mittlere Weglänge verhält sich zum mittleren Wirkungsradius wie die Volumeneinheit zum Volumen aller darin enthaltenen Wirkungssphären.

Der Satz sieht sehr plausibel aus, er enthält aber die bedenkliche Behauptung, dass die mittlere Weglänge bei gleicher Wirkungssphäre für alle Verhältnisse die nämliche ist.

Ehe ich ihn weiter discutire, erwähne ich die strengere Berechnung nach Maxwell, welche zugleich darthut, dass der obige Satz durchaus nicht etwa selbstverständlich ist. Es ist bei der Berechnung der mittleren relativen Geschwindigkeit angenommen worden, dass alle Molekeln gleiche absolute Geschwindigkeit haben. Das trifft nicht zu, wir haben deshalb diese mittlere relative Geschwindigkeit gemäss den genaueren Gleichungen unter 1) in Abschnitt 25 abzuleiten.

Da wir die durchschnittliche Weglänge für alle Molekeln zusammen im Durchschnitt berechnen wollen, ist auch $\bar{\psi}_r$ für alle Molekeln im Durchschnitt zu bilden. Nach den citirten Gleichungen ist deshalb

$$9)\ \bar{\psi}_r = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^6 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{(\xi'-\xi)^2+(\eta'-\eta)^2+(\zeta'-\zeta)^2}$$
$$e^{-\varepsilon^2(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta'.$$

Nun haben wir

$$2(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2) = (\xi'-\xi)^2+(\eta'-\eta)^2 + (\zeta'-\zeta)^2+(\xi'+\xi)^2+(\eta'+\eta)^2+(\zeta'+\zeta)^2.$$

Dieses führt auf den Gedanken, als neue Variabeln einzusetzen

$$\xi'-\xi = u; \qquad \xi'+\xi = U,$$
$$\eta'-\eta = v; \qquad \eta'+\eta = V,$$
$$\zeta'-\zeta = w; \qquad \zeta'+\zeta = W,$$

woraus folgt

$$\xi' = \frac{U+u}{2}, \qquad \eta' = \frac{V+v}{2}, \qquad \zeta' = \frac{W+w}{2};$$

$$\xi = \frac{U-u}{2}, \qquad \eta = \frac{V-v}{2}, \qquad \zeta = \frac{W-w}{2};$$

$$(\xi'-\xi)^2+(\eta'-\eta)^2+(\zeta'-\zeta)^2 = u^2+v^2+w^2;$$

$$\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2 = \frac{1}{2}(u^2+v^2+w^2+U^2+V^2+W^2).$$

Nach einem Satze aus der Integralrechnung ist ferner, wenn ein System unabhängiger Variabeln $x_1, x_2, x_3 \ldots, x_n$ ersetzt wird durch ein System gleichfalls unabhängiger Variabeln $y_1, y_2, y_3 \ldots, y_n$

$$dx_1\, dx_2\, dx_3 \ldots dx_n = \Delta\, dy_1\, dy_2\, dy_3 \ldots dy_n,$$

woselbst Δ die stets absolut zu rechnende Functionaldeterminante der x mit Bezug auf die y ist, nämlich:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial y_1} & \frac{\partial x_2}{\partial y_1} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial y_1} \\ \frac{\partial x_1}{\partial y_2} & \frac{\partial x_2}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial y_2} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \frac{\partial x_1}{\partial y_n} & \frac{\partial x_2}{\partial y_n} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial y_n} \end{vmatrix}.$$

In unserem Falle wird diese Determinante

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{vmatrix} = \frac{1}{2^3}.$$

Also geht das sechsfache Integral über in

$$\overline{\psi^2} = \frac{1}{2^3}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^6 \iiint\iiint \sqrt{u^2+v^2+w^2}\; e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}(u^2+v^2+w^2)} \cdot e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}(U^2+V^2+W^2)}\, du\, dv\, dw\, dU\, dV\, dW.$$

Die Grenzen sind wieder sämmtlich $-\infty$ und $+\infty$. Hier sind aber die u, v, w von den U, V, W getrennt. Nun haben wir

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}\,\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiint e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}(U^2+V^2+W^2)}\, dU\, dV\, dW = 1,$$

also

$$\overline{\psi_r} = \left(\frac{\sqrt{2}\,\varepsilon}{2\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiint \sqrt{u^2+v^2+w^2}\; e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}(u^2+v^2+w^2)}\, du\, dv\, dw.$$

Hier führen wir die üblichen Polarcoordinaten ein und erhalten

$$\overline{\psi_r} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2\pi}}\right)^3 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} q^3 e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}(q^2)} \sin\vartheta \, dq \, d\vartheta \, d\omega,$$

oder nach Ausführung der Integration nach ω und nach ϑ

$$\overline{\psi_r} = 4\pi \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2\pi}}\right)^3 \int_0^\infty q^3 e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}q^2} \, dq = 4\pi \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2\pi}}\right)^3 \frac{2}{\varepsilon^4} = \frac{4}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\varepsilon}$$

oder gemäss den Formeln für $\overline{\psi^2}$ und ψ in Abschnitt 25

$$9_2) \qquad \overline{\psi_r} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{1}{\varepsilon} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sqrt{\overline{\psi^2}} = \sqrt{2}\,\overline{\psi}.$$

Nach der ungenaueren Rechnung hatten wir gefunden $\overline{\psi_r} = \frac{4}{3}\overline{\psi}$, also wäre der Werth $\overline{\psi_r}$ nach der ersten Ueberschlagsrechnung, wenn wir ihn mit $(\overline{\psi_r})_1$ bezeichnen:

$$9_3) \qquad (\overline{\psi_r})_1 = \frac{4}{3} \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\overline{\psi^2}},$$

somit der genauere Werth

$$9_4) \qquad \overline{\psi_r} = (\overline{\psi_r})_1 \left(\frac{9}{8}\right)^{\frac{1}{2}} = 1{,}06066\,(\overline{\psi_r})_1,$$

also nur wenig von dem ersten Werthe verschieden. Wir bekommen aber in zweiter Näherung für die Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit

$$6_3) \qquad \nu = 4 \sqrt{\frac{\pi}{3}}\, n\sigma^2 \sqrt{\overline{\psi^2}},$$

oder

$$6_4) \qquad \nu = \sqrt{2}\,\pi n \sigma^2 \overline{\psi}$$

und für die mittlere Weglänge

$$7_5) \qquad \bar{l} = \frac{\overline{\psi}}{4\sqrt{\frac{\pi}{3}}\, n\sigma^2 \sqrt{\overline{\psi^2}} - 1}$$

oder

$$7_6) \qquad \bar{l} = \frac{\overline{\psi}}{\sqrt{2}\,\pi n^2 \sigma^2 \overline{\psi} - 1},$$

oder auch

$$7_7) \qquad \bar{l} = \frac{\left(\frac{8\overline{\psi^2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}\,\pi n \sigma^2 \left(\frac{8\overline{\psi^2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} - 1}.$$

Lässt man im Nenner das zu vernachlässigende Glied fort, so bleibt in beiden Fällen

$$7_8) \qquad \bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n \sigma^2}.$$

Diese Formel rührt von Maxwell her, die erstgegebene unter 7_4), woselbst $\overline{\psi_r}$ unter der Annahme gleicher Molekulargeschwindigkeiten berechnet war, ist von Clausius aufgestellt; sie war, wie bemerkt, überhaupt die erste Formel für $\bar{l}$. Die strengere Formel giebt kleinere mittlere Weglängen als die weniger strenge, also grössere Stosszahlen.

Die abgeleitete mittlere Weglänge bezieht sich auf sämmtliche Molekeln im Durchschnitt, denn wir haben $\overline{\psi_r}$ für sämmtliche Molekeln im Durchschnitt berechnet. O. E. Meyer hat gezeigt[1]), wie man das $\overline{\psi_r}$ auch für eine einzelne Molekel ableiten kann. Zunächst ist für eine solche einzelne Molekel, indem wir dann $\overline{\psi_r}$ mit $\overline{\psi_r'}$ bezeichnen

$$10) \quad \overline{\psi_r'} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{(\xi'-\xi)^2 + (\eta'-\eta)^2 + (\zeta'-\zeta)^2}\; e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Nehmen wir, wie bei der Ableitung der Gleichung 8), wieder die Bewegungsrichtung der Molekel zur Axe sphärischer Coordinaten und zugleich zur Axe der x, so dass $\xi' = \psi'$, $\eta' = 0$, $\zeta' = 0$ wird, so ergiebt sich

$$\overline{\psi_r'} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} q^3\, e^{-\varepsilon^2(\psi'^2+q^2-2q\psi'\cos\vartheta)} \sin\vartheta\, dq\, d\vartheta\, d\omega,$$

also ähnlich wie auf S. 167

$$\overline{\psi_r'} = \frac{1}{\psi'}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right) \int_0^{\infty} q^2 \left(e^{-\varepsilon^2(q-\psi')^2} - e^{-\varepsilon^2(q+\psi')^2}\right) dq.$$

Es ist nun

$$\int_0^{\infty} q^2 e^{-\varepsilon^2(q-\psi')^2} dq = \int_{-\psi'}^{\infty} (x+\psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx$$

$$= \int_{-\psi'}^{0} (x+\psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx + \int_0^{\infty} (x+\psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx.$$

Ebenso haben wir

$$\int_0^{\infty} q^2 e^{-\varepsilon^2(q+\psi')^2} dq = \int_{\psi'}^{\infty} (x-\psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx$$

[1]) l. c. 432 der mathematischen Zusätze.

$$= \int_0^{\infty} (x - \psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx - \int_0^{\psi'} (x - \psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx,$$

also

$$\overline{\psi'_r} = \frac{1}{\psi'} \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right) \left\{ \int_0^{\infty} (x + \psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx - \int_0^{\infty} (x - \psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx \right.$$
$$\left. + 2 \int_0^{\psi'} (x - \psi')^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx \right\}.$$

Die beiden ersten Integrale geben zusammengezogen (s. Anm. auf S. 139)

$$4 \psi' \int_0^{\infty} x e^{-\varepsilon^2 x^2} dx = \frac{2 \psi'}{\varepsilon^2}.$$

Das dritte reducirt sich folgendermaassen, es ist gleich der Summe

$$\int_0^{\psi'} x^2 e^{-\varepsilon^2 x^2} dx - 2 \psi' \int_0^{\psi'} x e^{-\varepsilon^2 x^2} dx + \psi'^2 \int_0^{\psi'} e^{-\varepsilon^2 x^2} dx$$
$$= + \frac{\psi'}{2 \varepsilon^2} e^{-\varepsilon^2 \psi'^2} + \left(\psi'^2 + \frac{1}{2 \varepsilon^2}\right) \int_0^{\psi'} e^{-\varepsilon^2 x^2} dx - \frac{\psi'}{\varepsilon^2}.$$

Zusammen wird hiernach

$$\overline{\psi'_r} = \frac{1}{\psi'} \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{1}{\varepsilon^2} \psi' e^{-\varepsilon^2 \psi'^2} + 2 \left(\psi'^2 + \frac{1}{2 \varepsilon^2}\right) \int_0^{\psi'} e^{-\varepsilon^2 x^2} dx \right\}$$
$$= \frac{e^{-\varepsilon^2 \psi'^2}}{\sqrt{\pi}\, \varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon^2 \sqrt{\pi}} \frac{2 \varepsilon^2 \psi'^2 + 1}{\psi'} \int_0^{\varepsilon \psi'} e^{-x^2} dx.$$

Zufolge Gleichung 9_2) wird dieses auch

$$10_1) \qquad \overline{\psi'_r} = \frac{1}{\sqrt{8}} e^{-\varepsilon^2 \psi'^2} \overline{\psi}_r + \frac{1}{\varepsilon^2 \sqrt{\pi}} \frac{2 \varepsilon^2 \psi'^2 + 1}{\psi'} \int_0^{\varepsilon \psi'} e^{-x^2} dx,$$

oder auch

$$10_2) \qquad \overline{\psi'_r} = \frac{\overline{\psi}}{2} e^{-\varepsilon^2 \psi'^2} + \frac{1}{2 \sqrt{\pi}} \frac{4 \psi'^2 + \frac{\pi}{2} \overline{\psi}^2}{\psi'} \int_0^{\varepsilon \psi'} e^{-x^2} dx.$$

Das rechts noch stehende Integral lässt sich nur durch Reihenentwickelung ermitteln.

Für eine bestimmte Molekel, deren Geschwindigkeit ψ' ist, wird

die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses mit irgend einer der anderen Molekeln

$$11) \quad \nu = w' = \frac{n\pi\sigma^2}{2}\left\{\bar{\psi}\, e^{-\varepsilon^2\psi'^2} + \frac{4\psi'^2 + \frac{\pi}{2}\bar{\psi}^2}{\sqrt{\pi}\,\psi'}\int_0^{\varepsilon\psi'} e^{-x^2}\,dx\right\}$$

und dieses ist auch gleich der Anzahl ν der Stösse, welche die Molekel in der Zeiteinheit erfährt, wenn sie in eine Schaar von n Molekeln für die Volumeneinheit geräth, deren mittlere Geschwindigkeit $\bar{\psi}$ ist.

Die mittlere Weglänge für diese Molekel ist

$$12) \quad \bar{l}' = \frac{\psi'}{w'}.$$

Für $\psi' = 0$ ist die Wahrscheinlichkeit

$$w'_0 = \frac{n\pi\sigma^2}{2}\left\{\bar{\psi} + \frac{4\psi'^2 + \frac{\pi}{2}\bar{\psi}^2}{\sqrt{\pi}\,\psi'}\,\varepsilon\psi'\right\}_{\psi'=0} = n\pi\sigma^2\bar{\psi}.$$

Das stimmt mit Gleichung 5), wie zu erwarten stand, denn die Wahrscheinlichkeit, dass eine bewegte Molekel gegen ruhende stösst, ist so gross wie die, dass bewegte gegen eine ruhende treffen.

Kehren wir zu der für alle Molekeln geltenden mittleren Weglänge zurück, so war also in der einfachsten Form nach Maxwell

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n\sigma^2},$$

das heisst: die mittlere Weglänge verhält sich zur Längeneinheit wie die Volumeneinheit zu dem $\sqrt{2}$fachen aller in diesem Volumen enthaltenen Cylinder, deren Höhe die Längeneinheit, deren Querschnitt der grösste Querschnitt der Wirkungssphäre ist; oder die mittlere Weglänge verhält sich zum Wirkungsradius wie das $\sqrt{\frac{8}{9}}$fache der Volumeneinheit zum Volumen aller darin enthaltenen Wirkungssphären.

Die so ermittelte mittlere Länge ist, auch abgesehen von der früher angegebenen Vernachlässigung, noch etwas zu gross, nämlich wir hatten zufolge 1) $l = \tau\psi$, darin bedeutete τ die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen. Nun stossen aber nicht Punkt gegen Punkt, sondern Wirkungssphäre gegen Wirkungssphäre und da die Sphären auch nicht central gegen einander treffen, so ist der mittlere Weg des Molekularmittelpunktes hiernach zu verkleinern, aber nicht um den ganzen Radius der Wirkungssphäre, sondern um einen geringeren Betrag. Sind alle anderen Molekeln in Ruhe, so wird dieser Betrag

gleich dem mittleren Betrage aller Lothe von den einzelnen Halbkugelpunkten auf die Aequatorebene der Sphäre sein. Dieser mittlere Betrag ist leicht zu erhalten. Ein Loth von einem Punkte, nach welchem der Radius der Sphäre gegen die Bewegungsrichtung um ϑ geneigt ist, hat die Länge $\sigma \cos\vartheta$. Die Zahl der Radien, welche Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ mit der Bewegungsrichtung bilden, ist nach einem schon öfter gemachten Schlüsse $2\pi \sin\vartheta d\vartheta$, die Zahl der Lothe also gleich der $2\pi\sigma^2 \sin\vartheta d\vartheta$, multiplicirt mit $\frac{\cos\vartheta}{\pi\sigma^2}$, weil für diese die Projection auf die Aequatorebene in Frage kommt, also ist die gesuchte Correction

$$\frac{2\pi\sigma^2}{\pi\sigma^2}\sigma\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\vartheta \sin\vartheta d\vartheta = \frac{2}{3}\sigma.$$

Das wäre von dem früheren Werthe von l abzuziehen, wenn die Molekel nur gegen ruhende Molekeln stiesse. Bewegen sich aber die anderen Molekeln gleichfalls, so kommen sie ihr entgegen oder entfernen sich von ihr, das muss die Correction beeinflussen, und da die Annäherung oder Entfernung im Verhältniss zu der Raschheit der Bewegung steht, so ist $\frac{2}{3}\sigma$ noch mit der Geschwindigkeit der herannahenden bezw. sich entfernenden Molekeln zu multipliciren und durch die relative Geschwindigkeit der stossenden Molekel zu dividiren, also mit $\frac{\psi}{\psi_r}$ zu multipliciren. Das ist noch mit der Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses bei bestimmter Geschwindigkeit zu multipliciren und im Mittelwerthe zu berechnen. Hiernach erhalten wir als Correction aller Weglängen zusammen, wenn eine Molekel mit anderen zusammenstösst:

$$\frac{2}{3}\sigma\pi\sigma^2 n\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiint e^{-\varepsilon^2(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)} \frac{\psi_r}{\psi_r}\psi\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta',$$

also

$$\frac{2}{3}\sigma\pi n\sigma^2\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiint e^{-\varepsilon^2(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)} \sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta',$$

zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$. Bilden wir das Mittel für alle Molekeln überhaupt, so wird die mittlere Correction aller Weglängen einer Molekel

$$d(\Sigma\bar{l}) = \frac{2}{3}\sigma\pi n\sigma^2\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^6 \iiiint\!\!\iint \sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}$$
$$e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, e^{-\varepsilon^2(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta'.$$

Darin ist nun

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiint e^{-\varepsilon^2(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta' = 1.$$

Ferner haben wir nach Einführung sphärischer Coordinaten

$$\iiint \sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}\; e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

$$= 4\pi \int_0^\infty \psi^3 e^{-\varepsilon^2\psi^2}\, d\psi = \frac{2\pi}{\varepsilon^4},$$

somit

$$d(\Sigma \bar{l}) = \frac{2}{3}\sigma\pi n\sigma^2 \frac{2}{\sqrt{\pi}\varepsilon} = \frac{2}{3}\pi n\sigma^3 \bar{\psi}.$$

Die Summe Σ bezieht sich auf alle Zusammenstösse einer Molekel in der Zeiteinheit. Dividiren wir durch die Zahl der Zusammenstösse in dieser Zeiteinheit, so ergiebt sich die Correction für die mittlere Weglänge zwischen zwei Zusammenstössen

$$d\bar{l} = \frac{\frac{2}{3}\pi n\sigma^3\bar{\psi}}{\sqrt{2}\,\pi n\sigma^2\bar{\psi}} = \frac{\sqrt{2}}{3}\sigma$$

und es wird

13) $$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n\sigma^2} - \frac{\sqrt{2}}{3}\sigma.$$

Wir haben nun die Formeln auf Gemische von Gasen zu erweitern. Der Einfachheit halber nehmen wir ein Gemisch von zwei Gasen an, auf das eine beziehen wir den Index 1, auf das andere den Index 2. Wiederum ist für irgend eine Molekel etwa des ersten Gases

$$\bar{l} = \frac{\overline{\psi}}{\nu - 1} = \frac{\overline{\psi}}{\nu_1 + \nu_2 - 1}.$$

ν_1 ist die Zahl der Zusammenstösse in der Zeiteinheit der Molekel mit Molekeln gleicher Art, also des ersten Gases, ν_2 die mit Molekeln des zweiten Gases. Für ν_1 gilt die frühere Formel

$$\nu_1 = \sqrt{2}\,\pi n_1 \sigma_1^2 \bar{\psi}_1.$$

ν_2 haben wir genau so zu berechnen wie früher ν_1, also ist erst $(\bar{\psi}_r)_{12}$ zu ermitteln, das heisst die mittlere relative Geschwindigkeit einer Molekel des ersten Gases gegen eine solche des zweiten. Wir finden sie wie in Formel 9)

14) $$(\bar{\psi}_r)_{12} = \left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \left(\frac{\varepsilon_2}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiint\iiint \sqrt{(\xi_1-\xi_2)^2+(\eta_1-\eta_2)^2+(\zeta_1-\zeta_2)^2}$$

$$e^{-\varepsilon_1^2(\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2)-\varepsilon_2^2(\xi_2^2+\eta_2^2+\zeta_2^2)}\, d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1\, d\xi_2\, d\eta_2\, d\zeta_2.$$

Die Integrationen sind zwischen $-\infty$ und $+\infty$ zu nehmen.

Hier kann man die $\xi' - \xi$, $\eta' - \eta$, $\zeta' - \zeta$ zwar noch als Variabele einführen, nicht mehr aber die $\xi' + \xi$, $\eta' + \eta$, $\zeta' + \zeta$, an deren Stelle sind als Variabeln $\xi_1 + \mu\xi_2$, $\eta_1 + \mu\eta_2$, $\zeta_1 + \mu\zeta_2$ zu setzen. Macht man nämlich

$$\varepsilon_1^2(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) + \varepsilon_2^2(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) = \varepsilon_1^2\,\alpha[(\xi_1 - \xi_2)^2 + (\eta_1 - \eta_2)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2] + \varepsilon_2^2\,\beta[(\xi_1 + \mu\xi_2)^2 + (\eta_1 + \mu\eta_2)^2 + (\zeta_1 + \mu\zeta_2)^2],$$

so hat man

$$\alpha\varepsilon_1^2 + \beta\varepsilon_2^2 = \varepsilon_1^2, \quad \alpha\varepsilon_1^2 + \beta\mu^2\varepsilon_2^2 = \varepsilon_2^2, \quad \varepsilon_1^2\alpha - \varepsilon_2^2\beta\mu = 0.$$

Hieraus ergiebt sich

$$\varepsilon_1^2\alpha = \frac{\varepsilon_1^2\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad \varepsilon_2^2\beta = \frac{\varepsilon_1^4}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad \mu = \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}.$$

Indem man also setzt

$$\xi_1 - \xi_2 = u; \quad \xi_1 + \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}\xi_2 = U,$$

$$\eta_1 - \eta_2 = v; \quad \eta_1 + \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}\eta_2 = V,$$

$$\zeta_1 - \zeta_2 = w; \quad \zeta_1 + \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}\zeta_2 = W,$$

wird

$$\sqrt{(\xi_1 - \xi_2)^2 + (\eta_1 - \eta_2)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2} = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2},$$

$$\varepsilon_1^2(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) + \varepsilon_2^2(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) = \frac{\varepsilon_1^2\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(u^2 + v^2 + w^2) + \frac{\varepsilon_1^4}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(U^2 + V^2 + W^2),$$

zur Bildung von $d\xi_1\,d\eta_1\,d\zeta_1\,d\xi_2\,d\eta_2\,d\zeta_2$ bedarf es nach den Angaben auf S. 166 der Kenntniss der Functionaldeterminante der ξ u. s. f. nach den u u. s. f. Es ist aber

$$\xi_1 = \frac{\varepsilon_2^2 u + \varepsilon_1^2 U}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad \xi_2 = \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(U - u),$$

$$\eta_1 = \frac{\varepsilon_2^2 v + \varepsilon_1^2 V}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad \eta_2 = \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(V - v),$$

$$\zeta_1 = \frac{\varepsilon_2^2 w + \varepsilon_1^2 W}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad \zeta_2 = \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(W - w),$$

also wird die Functionaldeterminante ebenso gebaut sein, wie die früher auf S. 166 angegebene, abgesehen vom Factor

$$\frac{1}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^6}$$

und sie ergiebt sich zu

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_2^2 & 0 & 0 & -\varepsilon_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2^2 & 0 & 0 & -\varepsilon_1^2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2^2 & 0 & 0 & -\varepsilon_1^2 \\ \varepsilon_1^2 & 0 & 0 & \varepsilon_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1^2 & 0 & 0 & \varepsilon_1^2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1^2 & 0 & 0 & \varepsilon_1^2 \end{vmatrix} = \varepsilon_1^6 (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^3.$$

Die ganze Determinante wird also $\frac{\varepsilon_1^6}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2)^3}$, somit

$$(\bar{\psi}_r)_{12} = \frac{\varepsilon_1^6}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^3} \left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \left(\frac{\varepsilon_2}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \iiint\iiint \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$$
$$e^{-\frac{\varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(u^2 + v^2 + w^2) - \frac{\varepsilon_1^4}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(U^2 + V^2 + W^2)} du\, dv\, dw\, dU\, dV\, dW$$

zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$.
Wiederum ist

$$\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon_1^4}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}\right)^3 \iiint e^{-\frac{\varepsilon_1^4}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(U^2 + V^2 + W^2)} dU\, dV\, dW = 1.$$

Ferner, indem man Polarcoordinaten einführt,

$$\iiint \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}\, e^{-\frac{\varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}(u^2 + v^2 + w^2)} du\, dv\, dw$$
$$= 4\pi \int_0^\infty \psi^3 e^{-\frac{\varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}\psi^2} d\psi = 2\pi \frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^2}{\varepsilon_1^4 \varepsilon_2^4},$$

also

$$14_1) \qquad (\bar{\psi}_r)_{12} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{\varepsilon_1 \varepsilon_2}.$$

Für $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ kommt der in Gleichung 9_2) angegebene Werth. Nach Einführung der Werthe von ε_1, ε_2 nämlich

$$\varepsilon_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\bar{\psi}_1}, \qquad \varepsilon_2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\bar{\psi}_2},$$

geht aber obiger Ausdruck über in

$$14_2) \qquad (\bar{\psi}_r)_{12} = \sqrt{\bar{\psi}_1^2 + \bar{\psi}_2^2},$$

also ist $(\bar{\psi}_r)_{12}$ einfach die Resultante der mittleren relativen Geschwindigkeiten der Molekeln der Bestandtheile.

Die Stosszahl in der Zeiteinheit wird für die Molekel der ersten bezw. der zweiten der beiden Bestandtheile

$$15) \qquad (\nu)_1 = \sqrt{2}\, \pi n_1 \sigma_1^2 \bar{\psi}_1 + \pi n_2 \sigma^2 \sqrt{\bar{\psi}_1^2 + \bar{\psi}_2^2},$$

$$16) \qquad (\nu)_2 = \sqrt{2}\, \pi n_2 \sigma_2^2 \bar{\psi}_2 + \pi n_1 \sigma^2 \sqrt{\bar{\psi}_1^2 + \bar{\psi}_2^2},$$

somit die mittleren Weglängen

17) $$(\bar{l})_1 = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n \sigma_1^2 + \pi n_2 \sigma^2 \sqrt{1 + \left(\frac{\overline{\psi^2}}{\overline{\psi}_1}\right)^2}},$$

18) $$(\bar{l})_2 = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n \sigma_2^2 + \pi n_1 \sigma^2 \sqrt{1 + \left(\frac{\overline{\psi_1}}{\overline{\psi}_2}\right)^2}}.$$

In diesen Gleichungen ist σ der Radius einer Wirkungssphäre, deren Grösse zwischen derjenigen für Molekeln des ersten Gases und für solche des zweiten Gases liegen wird; wir können

19) $$\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$$

ansetzen.

Wenn ein Gas sich in strömender Bewegung befindet, so ist die thatsächliche Weglänge einer Molekel in Richtung der Strömung gleich der molekularen, vermehrt um die aus der Strömung resultirende Weglänge. Die molekulare aber bleibt fast ungeändert, wenn nicht die Strömungsgeschwindigkeit im Verhältniss zur Molekulargeschwindigkeit in Betracht kommt, was bei Experimenten kaum je der Fall ist. Die obigen Formeln bleiben also in der Regel in Kraft, auch wenn ein Gas als Ganzes oder in einzelnen Theilen strömt, so dass innerhalb seiner Masse gewöhnliche Relativbewegungen vorhanden sind. Für den einfachen Fall, dass ein Gas in zwei Schichten nach gleicher Richtung, aber mit verschiedenen Geschwindigkeiten a_1, a_2 strömt, ist

20) $$(\nu)_1 = \sqrt{2}\pi\sigma^2\bar{\psi}\left(n_1 + n_2\left[1 + \frac{2}{3\pi}\left(\frac{a_1 - a_2}{\bar{\psi}}\right)^2 + \cdots\right]\right),$$

21) $$(\nu)_2 = \sqrt{2}\pi\sigma^2\bar{\psi}\left(n_2 + n_1\left[1 + \frac{2}{3\pi}\left(\frac{a_1 - a_2}{\bar{\psi}}\right)^2 + \cdots\right]\right),$$

woselbst n_1, n_2 die Zahl der Molekel in der Volumeneinheit des mit der Geschwindigkeit a_1 bezw. a_2 strömenden Gastheiles ist. Die Glieder $\left(\frac{a_1 - a_2}{\bar{\psi}}\right)^2 \cdots$ sind sehr klein, da $\bar{\psi}$ meist gegen $a_1 - a_2$ sehr gross ist. Die Ableitung geschieht genau so wie die für die Formeln 15), 16)[1]). Die mittlere Weglänge ist

22) $$(\bar{l})_1 = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n\sigma^2}\left[1 - \frac{2n_1}{3\pi n}\left(\frac{a_1 - a_2}{\bar{\psi}}\right)^2 + \cdots\right] - \frac{\sqrt{2}}{3}\sigma,$$

23) $$(\bar{l})_2 = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n\sigma^2}\left[1 - \frac{2n_2}{3\pi n}\left(\frac{a_1 - a_2}{\bar{\psi}}\right)^2 + \cdots\right] - \frac{\sqrt{2}}{3}\sigma,$$

[1]) O. E. Meyer l. c., Mathematische Zusätze.

wo n die Anzahl aller in der Volumeneinheit enthaltenen Molekeln bedeutet.

Nun sind noch einige nicht unwichtige Bemerkungen zu machen. Die mittlere Weglänge ist allgemein umgekehrt proportional n und σ^2. Da wir $\pi\sigma^2$ noch mit der Längeneinheit multiplicirt zu denken haben, so enthält der Satz eigentlich einen Gemeinplatz, er besagt nur, dass die Molekel gegen alle Theilchen stösst, die ihre Wirkungssphäre auf ihrem Wege findet; die Factoren, z. B. $\frac{1}{\sqrt{2}}$, kommen noch hinzu, weil auch die anderen Molekeln sich bewegen, sie also mehr finden muss, als wenn sie allein sich bewegen würde. Wenn nun $\sigma = 0$ ist, so würde hiernach $\bar{l} = \infty$ sein und die Molekel nirgend anstossen, es sei denn, sie träfe unendlich viele Molekeln auf ihrem Wege. Das kann nicht wohl richtig sein, denn auch wenn zwei mathematische Punkte sich gegen einander bewegen, müssen sie auf einander treffen können. Der Sinn dieses Einwandes ist aber der: die Consequenz der Entwickelungen, „dass nämlich die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstössen ins Unendliche abnimmt und die mittlere Weglänge ins Unendliche zunimmt, wenn die Wirkungssphäre ins Unendliche abnimmt und nicht zugleich die Zahl der Molekeln ins Unendliche zunimmt", kann nicht streng richtig sein, weil etwas Anderes denkbar ist.

Das ist das Eine; ein Zweites betrifft den Umstand, auf den schon S. 168 hingewiesen ist, dass nämlich die Formel für $\bar{l}$ ganz allein von σ und n abhängt, aber von allen anderen Umständen unbeeinflusst ist. Denken wir uns ein Gas in eine unausdehnbare Hülle eingeschlossen, so dass n stets denselben Werth beibehält, und erhitzen wir es oder kühlen es ab, so würde die mittlere Weglänge der Molekeln dabei immer dieselbe bleiben, wenn nicht die Wirkungssphäre sich änderte. Ja, erhitzen wir das Gas ins Unendliche, so bliebe die mittlere Weglänge immer noch dieselbe, wie wenn wir es bis zum absoluten Nullpunkt abkühlten. Im letzteren Falle aber kommen, wenn die kinetische Theorie der Wärme überhaupt Geltung haben soll, die Molekeln ganz zur Ruhe, in diesem Falle also muss $\bar{l} = 0$ sein, somit müsste σ mit abnehmender Temperatur unendlich gross werden, da ja n immer endlich bleibt, was wohl nicht zugestanden werden kann. Der mathematische Einwand, dass ja $\bar{l}$ aus der Gleichung $\frac{\overline{\psi}}{\nu}$ gewonnen ist und dass, wenn $\overline{\psi} = 0$ ist, auch $\nu = 0$ ist, kann nicht erhoben werden, denn ν soll proportional $\overline{\psi}$ sein, der Ausdruck $\frac{\overline{\psi}}{\nu}$ ist also nicht unbestimmt, und zweitens kommt es hierauf gar nicht an, sondern allein auf die Formel für $\bar{l}$ ohne Rücksicht auf ihre Herleitung. Führt diese Herleitung zu einer Formel, die nicht plausibel ist, so muss sie irgendwie unvollständig sein. Ich habe mich vergeblich bemüht, nachzuweisen,

worin die Unvollständigkeit der gewöhnlichen Herleitung beruht. Vermuthen kann ich nur, dass die Herleitung lediglich die Möglichkeit von Zusammenstössen berücksichtigt, aber keine Bedingungen enthält, wann solche Zusammenstösse stattfinden, denn wenn beispielsweise eine Schaar von Molekeln in gleicher Bahn einer Molekel verweilt, befindet sich diese Schaar immer in der Bahn der Molekel, und doch finden keine Zusammenstösse statt.

Für punktförmige Molekeln sind diese Bedingungen für den Zusammenstoss offenbar folgende:

1. Die Bahnen der beiden Molekeln müssen einander schneiden.

2. Von einem Zeitmoment an gerechnet müssen die von den Molekeln bis zur Stossstelle zurückzulegenden Wege den Geschwindigkeiten in der Bahn umgekehrt proportional sein (da die Molekeln sonst nicht die Stossstelle gleichzeitig erreichen).

3. Keine der Molekeln darf durch andere Molekeln am Erreichen der Stossstelle gehindert werden. Die erste Bedingung kann analytisch in verschiedener Weise ausgedrückt werden. Sind x_0, y_0, z_0 bezw. x_0', y_0', z_0' die Coordinaten der Ausgangsstellen der beiden Molekeln, l, l' die bis zur Stossstelle zu durchlaufenden Bahnen, ξ, η, ζ bezw. ξ', η', ζ' die Componenten der Geschwindigkeiten, so sind beispielsweise solche Ausdrücke

$$\alpha_1) \quad (x_0 - x_0')(\eta\zeta' - \zeta\eta') + (y_0 - y_0')(\zeta\xi' - \xi\zeta') + (z_0 - z_0')(\xi\eta' - \eta\xi') = 0,$$

oder

$$\alpha_2) \quad (x_0 - x_0')^2 + (y_0 - y_0')^2 + (z_0 - z_0')^2 = l^2 + l'^2 - 2ll' \cos^2(l, l'),$$

oder

$$\alpha_3) \quad \alpha + \beta + \gamma = 180^0,$$

wenn α, β, γ die Winkel des Dreiecks l, l' und der Verbindungslinie der Ausgangspunkte von l, l' symbolisiren.

Die zweite Bedingung ergiebt

$$\beta) \quad \frac{l}{\psi} = \frac{l'}{\psi'},$$

woselbst ψ, ψ' die Geschwindigkeiten der beiden Punkte in ihren Bahnen bedeuten.

Die dritte endlich bewirkt, dass man den Anfangspunkt der Bahnen nicht beliebig zurückverlegen kann; vielmehr muss man, wenn $\bar{l}$ die durchschnittliche Länge der Bahn einer Molekel angiebt,

$$\gamma) \quad l \leqq \bar{l}, \qquad l' \leqq \bar{l}$$

ansetzen.

Sucht man also die Wahrscheinlichkeit, dass Molekeln zusammenstossen, so darf diesen Bedingungen nicht widersprochen werden, das heisst alle Grössen sind so zu wählen, dass diesen Bedingungen genügt werden kann, wenn ihnen auch nicht in allen Fällen genügt wird.

Nun sei die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel den Weg 1 frei zurücklegt, gleich a, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass sie den Weg l frei zurücklegt, gleich

24) $$w_l = a^l,$$

eine Gleichung, die von Clausius herrührt.

Die entsprechende Wahrscheinlichkeit für die zweite Molekel ist

$$w_{l'} = a^{l'}.$$

Demnach die Wahrscheinlichkeit, dass von einem bestimmten Moment ab bis zu einem bestimmten anderen Momente die eine Molekel den Weg l, die andere den l' frei zurücklegt:

25) $$w_{l,l} = a^{l+l'} = a^{l\left(1+\frac{l'}{l}\right)}.$$

Da die Projectionen von l, l' auf die Coordinatenaxen sind $x_0 - x$, $y_0 - y$, $z_0 - z$; $x_0' - x'$, $y_0' - y'$, $z_0' - z'$, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass von einem bestimmten Moment an bis zu einem bestimmten Moment die beiden Molekeln in Richtung der Coordinatenaxen eben jene Projectionen zurücklegen:

$26_1)$ $$w_{x,y,z;x',y',z'} = a^{(x_0-x)+(y_0-y)+(z_0-z)+(x_0'-x')+(y_0'-y')+(z_0'-z')}.$$

Man setzte

$$\lambda = -\frac{1}{\log a},$$

dann wird

27) $$w_l = e^{-\frac{l}{\lambda}}, \quad w_{l'} = e^{-\frac{l'}{\lambda}}; \quad w_{l,l'} = e^{-\frac{l+l'}{\lambda}},$$

28) $$w_{x',y',z';\,x,y,z} = e^{-\frac{(x_0-x)+(y_0-y)+(z_0-z)+(x_0'-x')+(y_0'-y')+(z_0'-z')}{\lambda}}.$$

Ausser der ersten und zweiten Molekel sei noch eine dritte Molekel vorhanden, welche sich in derselben Zeit um die Strecke $l + dl$ bewegt. Die Wahrscheinlichkeit für diese und die erste Molekel ist dann

$$w_{l',l+dl} = e^{-\frac{l+l'}{\lambda}-\frac{dl}{\lambda}},$$

$$w_{x',y',z';\,x+dx,y+dy,z+dz} = e^{-\frac{(x_0-x)+(y_0-y)+(z_0-z)+(x_0'-x')+(y_0'-y')+(z_0'-z')}{\lambda}-\frac{dx+dy+dz}{\lambda}}.$$

Die Differenz dieser Wahrscheinlichkeit und der früher angegebenen, also

$$\Delta w = w_{x',y',z';\,x,y,z} - w_{x',y',z';\,x+dx,y+dy,z+dz}$$

ist die Wahrscheinlichkeit, dass die erste Molekel mit einer der beiden Molekeln, deren Wege l und $l + dl$ sind, zusammenstösst. Ist die durchschnittliche Zahl der Molekeln auf der Längeneinheit gleich n_1, so giebt jene Differenz, mit n_1 multiplicirt, die Wahrscheinlichkeit, dass

die erste Molekel mit irgend einer Molekel aus der Zahl derer, deren Bahnlänge zwischen l und $l + dl$ liegt, zusammentrifft. Wir müssen aber noch den Ausdruck für diese Wahrscheinlichkeit gegenüber den erwähnten Bedingungen für das Zusammenstossen widerspruchsfrei stellen. Wir haben alle Molekeln in ihren Bewegungen von demselben Moment ab verfolgt, zusammenstossen kann eine Molekel mit der ersten Molekel nur, wenn ihre Bewegungen gleichzeitig ihr Ende erreichen, das heisst also zufolge der Gleichung unter β), es muss sein

$$\frac{l}{\psi} = \frac{l'}{\psi'} = \tau,$$

$$x_0 - x = \tau\xi,\ y_0 - y = \tau\eta,\ z_0 - z = \tau\zeta;\ x_0' - x' = \tau\xi',$$
$$y_0' - y' = \tau\eta',\ z_0' - z' = \tau\zeta'.$$

Da hieraus für den Fall, dass $x = x'$, $y = y'$, $z = z'$, das heisst, dass die Bahnen sich schneiden sollen, was für das Zusammenstossen zufolge der ersten Bedingung erforderlich ist, sich ergiebt

$$x_0 - x_0' = \tau(\xi - \xi'),\ y_0 - y_0' = \tau(\eta - \eta'),\ z_0 - z_0' = \tau(\zeta - \zeta'),$$

so ist, wie man sich leicht überzeugt, die Gleichung α_1) identisch erfüllt. Die obigen Annahmen schliessen also den Fall eines Schneidens der Bahnen ein, und ein Widerspruch gegen die erste Bedingung besteht nicht. Dieser Bedingung wird sogar für keine der Molekeln widersprochen, denn alle Molekeln sollten sich in gleicher Bahn bewegen. Dagegen ist der zweiten Bedingung zunächst nur für eine Molekel, die mit der Weglänge l', Rechnung getragen. Soll der zweiten Bedingung auch für alle anderen Molekeln, wie erforderlich, nicht widersprochen werden, so muss für alle Werthe von dl zwischen 0 und dl sein

$$\frac{l + dl}{\psi + d\psi} = \frac{l}{\psi} = \frac{l'}{\psi'} = \tau.$$

Daraus bestimmt sich zunächst $d\psi$, nämlich

$$d\psi = \frac{\psi}{l}\, dl.$$

Weiter haben wir

$$dx = \tau\, d\xi,\quad dy = \tau\, d\eta,\quad dz = \tau\, d\zeta.$$

Aber es ist, weil dl in Richtung von l liegt:

$$dx = \frac{\xi}{\psi}\, dl,\quad dy = \frac{\eta}{\psi}\, dl,\quad dz = \frac{\zeta}{\psi}\, dl.$$

Folglich haben wir, indem noch die Gleichung $\tau\psi = l'$ beachtet wird

$$d\xi = \xi\,\frac{dl}{l},\quad d\eta = \eta\,\frac{dl}{l},\quad d\zeta = \zeta\,\frac{dl}{l}$$

und

$$dx = \tau\xi \frac{dl}{l}, \quad dy = \tau\eta \frac{dl}{l}, \quad dz = \tau\zeta \frac{dl}{l}.$$

Nunmehr wird

29) $$w_{l,\nu} = e^{-\frac{l}{\lambda}\left(1+\frac{\psi'}{\psi}\right)},$$

30) $$w_{x,y,z;\,x',y',z'} = e^{-\tau\frac{\xi+\eta+\zeta}{\lambda}-\tau\frac{\xi'+\eta'+\zeta'}{\lambda}},$$

$$n_1 \Delta w = -n_1 w_{x,y,z;\,x',y',z'}\left(e^{-\frac{\tau}{\lambda}\frac{dl}{l}(\xi'+\eta'+\zeta')} - 1\right).$$

Ersetzen wir, nachdem die Coordinaten geschwunden sind, die Indices durch die ξ, η, ζ, ξ', η', ζ', so wird

31) $$n_1 \Delta w = -n_1 e^{-\frac{\tau}{\lambda}(\xi+\eta+\zeta)-\frac{\tau}{\lambda}(\xi'+\eta'+\zeta')} \frac{\tau}{\lambda}(\xi+\eta+\zeta)\frac{dl}{l}$$

und diese Grösse giebt auch die Anzahl Zusammenstösse einer Molekel, welche die Geschwindigkeitscomponenten ξ, η, ζ hat, mit anderen Molekeln, deren Geschwindigkeitscomponenten zwischen ξ, η, ζ und $\xi + d\xi$, $\eta + d\eta$, $\zeta + d\zeta$ liegen, am Ende der Zeit τ. Weiter weiss ich die Rechnung nicht zu führen. Für den folgenden Zweck ist dieses auch nicht nöthig, ich werde später die mittlere Weglänge durch ganz andere Betrachtungen, aus dem Carnot'schen Satze, ableiten. Einstweilen soll noch die Grösse λ ermittelt werden.

Es war die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Molekel den Weg l zurücklegt

$$w_l = a^l = e^{-\frac{l}{\lambda}}.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass dieser Weg zwischen l und $l + dl$ liegt, ist hiernach in oft wiederholter Schlussweise

$$w_{l,\,l+dl} = e^{-\frac{l}{\lambda}}\frac{dl}{\lambda}.$$

Somit ergiebt sich für den mittleren Weg $\bar{l}$ der Molekel

$$\bar{l} = \int_0^\infty l e^{-\frac{l}{\lambda}}\frac{dl}{\lambda} = \lambda\int_0^\infty x e^{-x}\,dx = \lambda,$$

das heisst λ ist die mittlere Weglänge $\bar{l}$, und es wird

32_1) $$w_l = e^{-\frac{l}{\bar{l}}}.$$

Ersetzen wir $\bar{l}$ durch seinen aus 2_2) folgenden Werth, so resultirt mit hinreichender Annäherung

32_2) $$w_l = e^{-\frac{\nu l}{\psi}}.$$

Beide Gleichungen unter 32) werden wir oft anzuwenden Gelegenheit haben, sie rühren von Clausius her. Die Grössen $\bar{l}$, ν, ψ sind

verschieden, je nachdem wir es mit bestimmten Molekeln von bestimmter Geschwindigkeit oder mit Molekeln, wie sie im Durchschnitt im Gase enthalten sind, zu thun haben, also mit solchen, die auch durchschnittliche Geschwindigkeit besitzen.

Zum Schluss dieser Betrachtungen will ich noch den Beweis für die auf S. 61 angegebenen Formeln unter 13) erbringen.

Es handelt sich dabei um Berechnung des mittleren Stossvirials für alle innerhalb eines Volumens v enthaltenen Molekeln. Für ein Molekelpaar hatten wir für das Stossvirial gefunden

$$V'_{im} = - m U' \left[\alpha + 0{,}4576 \left(\frac{m U'^2 \mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{\frac{2}{5}}\right],$$

woselbst die allein zu berücksichtigende Variabele U' die relative Geschwindigkeit in Richtung der Stossnormale bedeutete. Hiervon haben wir einen Mittelwerth für alle Molekeln zu bilden. Sei N die Anzahl aller Molekeln; die derjenigen, welche Geschwindigkeiten zwischen ψ' und $\psi' + d\psi'$ haben, ist dann $Nf(\psi')\,d\psi'$, davon bewegen sich $Nf(\psi')\,d\psi' \sin\chi\, d\chi$ Molekeln nach Richtungen, welche mit der Richtung relativ zur Bewegungsrichtung der ersten Molekel Winkel zwischen χ und $\chi + d\chi$ einschliessen. Ist ψ_r die relative Geschwindigkeit der hervorgehobenen Molekel gegen diese Molekel, so haben wir zunächst $U' = \psi_r \cos\chi$ und die Zahl der Stösse der Molekel mit diesen Molekeln in der Zeiteinheit können wir gemäss den früheren Auseinandersetzungen annehmen zu

$$Nf(\psi')\,d\psi' \sin\chi\, d\chi\, \psi_r \cos\chi\, \frac{\pi\sigma^2}{v}.$$

Gehört die Molekel einer Schaar anderer Molekeln an, deren Geschwindigkeit zwischen ψ und $\psi + d\psi$ liegt, so dass ihre Zahl $Nf(\psi)\,d\psi$ beträgt, und deren Bewegungsrichtung mit der der ersten Schaar Winkel zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ einschliesst, so beträgt weiter die Zahl aller Zusammenstösse zwischen den Molekeln dieser Gruppe und denen der ersteren

$$N^2 f(\psi')\,d\psi' \sin\chi\, d\chi\, \psi_r \cos\chi\, \frac{\pi\sigma^2}{v} f(\psi)\,d\psi \sin\varphi\, d\varphi.$$

Hiernach wird das Virial

$$\overline{V}_1' = - m\alpha \frac{\pi\sigma^2}{2v} N^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\chi \int_0^{\pi} d\varphi \int_0^{\infty} d\psi \int_0^{\infty} d\psi' f(\psi) f(\psi') \psi_r^2 \cos^2\chi \sin\chi \sin\varphi'$$

$$- \frac{m}{2}\left(\frac{m\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{\frac{2}{5}} 0{,}4576\, \frac{\pi\sigma^2}{v} N^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\chi \int_0^{\pi} d\varphi \int_0^{\infty} d\psi \int_0^{\infty} d\psi' f(\psi)$$

$$f(\psi')\, \psi_r^{\frac{14}{5}} \cos\chi^{\frac{14}{5}} \sin\chi \sin\varphi.$$

Den ersten Theil hat bereits Lorentz berechnet[1]). Es ist zu beachten, dass

$$\psi_r^2 = (\psi^2 + \psi'^2 - 2\psi\psi' cos\,\varphi)$$

ist. Hiernach giebt im ersten Theil die Integration nach χ die Zahl $\frac{1}{3}$, die Integration nach φ für die Glieder $\psi^2 + \psi'^2$ den Factor 2, für das Glied $2\psi\psi'$ dagegen 0. Der erste Theil wird also

$$\overline{V'_{i_1}} = -\frac{m\alpha\pi\sigma^2}{3v} N^2 \int_0^\infty d\psi \int_0^\infty d\psi' (\psi^2 + \psi'^2) f(\psi) f(\psi').$$

Da nun

$$\int_0^\infty f(\psi)\, d\psi = \int_0^\infty f(\psi')\, d\psi' = 1$$

ist, so folgt

$$\overline{V'_{i_1}} = -\frac{2}{3} \frac{m\alpha\pi\sigma^2 N^2}{v} \overline{\psi^2}.$$

σ ist der Radius der Wirkungssphäre der Molekeln. Stossen diese unmittelbar auf einander, so geht σ über in 2α und es wird

$$\overline{V'_{i_1}} = -\frac{8}{3} \frac{\pi m \alpha^3}{v} N^2 \overline{\psi^2}.$$

$\overline{\psi^2}$ ist dieselbe Grösse, die früher mit $\overline{u^2}$ bezeichnet wurde (S. 61). Im zweiten Theile lassen sich zunächst nach Einführung des Werthes für ψ_r^2 die Integrationen nach φ und χ ausführen und man erhält

$$\overline{V'_{i_2}} = -\frac{5}{19}\frac{5}{12}\, 0{,}4576\, \frac{m}{2} \left(\frac{mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{\frac{2}{5}} \frac{\pi\sigma^2}{v} N^2 \int_0^\infty d\psi \int_0^\infty d\psi'$$

$$f(\psi) f(\psi') \frac{(\psi + \psi')^{\frac{24}{5}} - (\psi - \psi')^{\frac{24}{5}}}{2\psi\psi'}.$$

Wir können die Integrale — und das ist es allein, was wir erstreben — in zwei Factoren zerlegen, von denen einer eine Zahl ist, der andere von dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate abhängt. Setzt man nämlich für $f(\psi)$, $f(\psi')$ ihre Werthe nach dem Maxwell'schen Gesetz ein, so erhält man für die Integrale

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^6 \int_0^\infty d\psi \int_0^\infty d\psi' \frac{\psi\psi'}{2} e^{-\varepsilon^2(\psi^2+\psi'^2)} [(\psi + \psi')^{\frac{24}{5}} - (\psi - \psi')^{\frac{24}{5}}]$$

oder

$$\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^6 \frac{1}{\varepsilon^4\, \varepsilon^{\frac{24}{5}}} \int_0^\infty d\psi \int_0^\infty d\psi' \frac{\psi\psi'}{2} e^{-(\psi^2+\psi'^2)} [(\psi + \psi')^{\frac{24}{5}} - (\psi - \psi')^{\frac{24}{5}}].$$

[1]) Wied. Ann., Bd. 12, S. 127.

Die Integrale geben nunmehr lediglich eine Zahl. Der von ε abhängige Theil ist $\frac{1}{\varepsilon^{\frac{14}{5}}}$ oder (zufolge des Werthes ε) $\left(\frac{2\overline{\psi^2}}{3}\right)^{\frac{7}{5}}$. Setzen wir hiernach die eine Zahl

$$\frac{1}{8}\,\frac{5}{19}\,\frac{5}{4}\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{7}{5}} 0{,}4576\;\frac{1}{(\sqrt{\pi})^6}\int_0^\infty d\psi\int_0^\infty d\psi'\;\psi\psi'\;e^{-(\psi^2+\psi'^2)}$$

$$[(\psi+\psi')^{\frac{24}{5}}-(\psi-\psi')^{\frac{24}{5}}]=z,$$

so wird

$$\overline{V_{i_2}'}=-z\,\frac{2}{3}\,m\,\frac{\pi\sigma^2}{v}\,N^2\left(\frac{m\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{\frac{2}{5}}(\overline{\psi^2})^{\frac{7}{5}}.$$

Das ganze Virial ergiebt sich somit zu

$$\overline{V_i'}=-\frac{2}{3}\,\frac{m\alpha\pi\sigma^2}{v}\,N^2\left[\overline{\psi^2}+z\left(\frac{m\mu}{\sqrt{\alpha}}\right)^{\frac{2}{5}}\frac{1}{\alpha}\,(\overline{\psi^2})^{\frac{7}{5}}\right],$$

was der Gleichung 13 b) auf S. 61 entspricht, woselbst nur $2\alpha=\sigma$ angenommen ist. Den genauen Werth der Zahl z habe ich nicht ermitteln können, es kommt auch auf diesen genauen Werth gar nicht an, da der aller anderen Grössen gleichfalls unbekannt ist und von Körper zu Körper variirt. Ich brauche wohl kaum hervorzuheben, dass diese Form für das Virial nicht an die Gültigkeit des Maxwell'schen Gesetzes gebunden ist, man kann sie mit Leichtigkeit allgemein ableiten.

Sechstes Capitel.

Thermisches Verhalten der idealen Gase.

28. Zustandsflächen und Zustandslinien, Ausdehnung und Spannung.

Die Zustandsgleichung der idealen Gase

1) $$p v = R \vartheta$$

gestattet sehr einfache geometrische Darstellungen. Da ausser ihr selbst jede aus ihr abgeleitete gleiche Bedeutung hat, kann auch die durch Bildung der Logarithmen entstehende als solche angesehen werden, wir hätten dann

2) $$\log p + \log v - \log \vartheta = \log R.$$

Die dadurch charakterisirte Fläche ist eine Ebene, deren Coordinaten $\log p$, $\log v$, $\log \vartheta$ sind. Nennen wir diese Coordinaten x, y, z und setzen $\log R = c_0$, so wird

$$x + y - z = c_0.$$

Der Ursprung des Coordinatensystems kann beliebig im Raume fixirt werden, das bedeutet nur eine beliebige Festsetzung für das Maass der Grössen, z. B. kann der Ursprung auch in der Ebene selbst liegen, wenn man festsetzt, dass für ein bestimmtes $p v$ des $\vartheta = 1$, $c_0 = 0$ sein soll, also ϑ unmittelbar durch das Product $p v$ misst. Allgemein schneidet die Ebene die drei Axen in den Abständen c_0, c_0, $-c_0$ von dem Coordinatenursprung. Denkt man sich die $\log p$, $\log v$-Ebene horizontal, die $\log \vartheta$-Axe vertical nach oben gerichtet, so schneidet die Zustandsebene die Coordinatenaxen unter dem Horizont.

Wenn wir $\log \vartheta$ constant nehmen, so wird

3) $$\log p + \log v = \log R + \log \vartheta = \log A,$$

wo $\log A$ eine Constante bedeutet. Die logarithmischen isothermischen Curven sind also gerade Linien, die in zur horizontalen $\log p$, $\log v$-Ebene parallelen Ebenen liegen, sie sind die parallelen Schnittlinien der ur-

sprünglichen Zustandsebene mit Parallelebenen zur $\log p$, $\log v$-Ebene. Ebenso sind die logarithmischen isopiestischen bezw. isometrischen Curven solche parallele Schnittlinien der Zustandsebene mit Parallelebenen zur $\log v$, $\log \vartheta$ — bezw. zur $\log p$, $\log \vartheta$-Ebene.

In der ursprünglichen Form $pv = R\vartheta$ ist die Zustandsfläche eine Fläche zweiten Grades. Da alle Grössen (abgesehen von gewissen besonderen, mit negativen Drucken verbundenen Zuständen) ihrer Natur nach positiv sind, liegt die Zustandsfläche, soweit sie physikalisch in Frage kommt, in einem Octanten, der die drei positiven Axen enthält. Ferner ist für $p = 0$, $v = 0$ auch $\vartheta = 0$, die Fläche geht also durch den Coordinatenursprung. Indessen hat dies physikalisch keine Realität, da v niemals Null ist.

Ebenen, welche zur pv-Ebene parallel sind, für welche also $\vartheta = const$ ist, werden in Curven

4) $$pv = const$$

geschnitten. Demnach sind die isothermischen Curven gleichseitige Hyperbeln. Die erste Isotherme $\vartheta = 0$ giebt die beiden Axen p, v selbst, die folgenden Isothermen haben dazu parallele Axen zu Asymptoten. Ihre Brennpunkte rücken von Ebene zu Ebene (also von Isotherme zu Isotherme) der Temperatur proportional von der Temperaturaxe fort.

Die isometrischen und isopiestischen Curven sind gerade Linien, in welchen die Zustandsfläche Parallelebenen zur p, ϑ- bezw. v, ϑ-Ebene schneidet. Die ersten Curven sind unbestimmt, da für $\vartheta = 0$ und $v = 0$, p unbestimmt bleibt. Die anderen Geraden schliessen mit Axen, die zur ϑ-Axe parallel sind, Winkel ein, deren Tangente gleich ist

$$\log \varphi = \frac{v}{R} \text{ bezw. } \frac{p}{R}.$$

Diese Winkel wechseln also in den isometrischen wie in den isopiestischen Ebenen von Ebene zu Ebene. Ist z. B. die ϑ-Axe senkrecht genommen, so nähern sich diese Linien mehr und mehr der senkrechten.

Ebenen, parallel zur ϑ-Axe, welche die p- und v-Axen in gleichen Abständen von der ϑ-Axe treffen, schneiden die Zustandsfläche in Parabeln, die Zustandsfläche ist also mathematisch ein gleichseitig-hyperbolisch-parabolischer Kegel.

Wir bilden jetzt die verschiedenen Differentialquotienten. Es ist

5)
$$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{R}{p}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta = -\frac{R\vartheta}{p^2};$$
$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{R}{v}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{R\vartheta}{v^2};$$
$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v = \frac{v}{R}, \quad \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p = \frac{p}{R};$$

oder, indem wir die Constante R eliminiren, durch $R = \frac{pv}{\vartheta}$:

$$6) \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p &= \frac{v}{\vartheta}, \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta = -\frac{v}{p}; \\ \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v &= \frac{p}{\vartheta}, \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{p}{v}; \\ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_v &= \frac{\vartheta}{p}, \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial v}\right)_p = \frac{\vartheta}{v}. \end{aligned}$$

Hiernach ist für alle Gase der wahre Ausdehnungscoëfficient bei constantem Drucke constant, ebenso der wahre Spannungscoëfficient bei constantem Volumen. Ferner haben gleiche Volumina verschiedener Gase gleiche Ausdehnungscoëfficienten, ebenso gleiche Spannungscoëfficienten für gleichen Druck. Oder:

Bei allen Gasen ist der Zuwachs des Volumens für Volumeneinheit bei constantem Drucke bezw. der Zuwachs des Druckes für Druckeinheit bei constantem Volumen gleich dem Zuwachse der Temperatur für Temperatureinheit.

Das entspricht dem Seite 122 bereits Angegebenen.

Ebenso mit Bezug auf die Compressionscoëfficienten:

Bei allen Gasen ist die Abnahme des Volumens für Volumeneinheit bei constanter Temperatur gleich der Zunahme des Druckes für Druckeinheit.

Der absolute Compressionscoëfficient ist durch die Tangente des spitzen Winkels der Berührenden an die isothermische Curve im betreffenden Punkte bestimmt.

Ersetzt man in den Gleichungen unter 5) das R durch seinen Werth $\frac{\overline{R}}{m}$ (Gleichung 15) auf Seite 126), woselbst $\overline{R}$ für alle Gase denselben Werth hat und m das Molekulargewicht bedeutet, so hat man unter v das specifische Volumen zu verstehen und es wird beispielsweise

$$7) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{\overline{R}}{mp},$$

$$8) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{\overline{R}}{mv}.$$

Hieraus erhellt: Der wahre Ausdehnungscoëfficient bei constantem Drucke, bezogen auf specifische Volumina, steht bei verschiedenen Gasen unter gleichem Drucke im umgekehrten Verhältnisse der Molekulargewichte, oder wie man auch sagen kann, im Verhältnisse der Anzahl Molekulargewichte (Molekel) in der Masseneinheit. Je mehr Molekeln die Masseneinheit enthält, desto stärker dehnt sich das Volumen

dieser Masseneinheit unter sonst gleichen Verhältnissen aus. Da nach dem Avogadro'schen Gesetze gleiche Volumina unter gleichen Verhältnissen gleich viele Molekeln enthalten, welches Gas die Volumina auch füllt, so kann man allgemein sagen:

Die Ausdehnung eines Gases mit der Wärme unter constantem Drucke steigt bei allen Gasen in gleicher Weise proportional der Zahl Molekeln, welche das Gas enthält.

Genau so gilt:

Die Spannung eines Gases unter constantem Volumen steigt mit wachsender Temperatur bei allen Gasen in gleicher Weise proportional der Zahl Molekeln, welche das Gas enthält.

Namentlich den letzten Satz ergiebt die kinetische Gastheorie unmittelbar, denn zufolge Gleichung 1) in Abschnitt 23 sollte der Gasdruck bis auf einen Zahlenfactor gleich der Molekelnzahl, multiplicirt mit der mittleren lebendigen Kraft der Molekularbewegung, sein, welch letztere oben die Temperatur misst.

29. Specifische Wärmen, Energie, Entropie und Potentiale der Gase.

Gehen wir zu den specifischen und anderen Wärmen über, so haben wir zufolge 58) und 35) in Abschnitt 16

$$Jc_\vartheta = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}, \quad \gamma_\vartheta = c_\vartheta \frac{\partial v}{\partial p},$$

also

9) $$c_\vartheta = \frac{p}{J} = \frac{R\vartheta}{Jv},$$

10) $$\gamma_\vartheta = -\frac{v}{J} = -\frac{R\vartheta}{Jp}.$$

In mechanischen Einheiten gemessen ist die latente Wärme der Ausdehnung (die Wärme, welche erforderlich ist, um eine Masseneinheit bei constanter Temperatur um eine Volumeneinheit auszudehnen) gleich dem Drucke, unter dem die Ausdehnung vor sich geht und die latente Wärme der Spannung (die Wärme, welche erforderlich ist, um die Spannung einer Masseneinheit um eine Spannungseinheit bei constanter Temperatur zu vermehren) gleich dem negativen des Volumens, welches die Masseneinheit hat. Das negative Zeichen von γ_ϑ besagt, dass bei Gasen die Spannungsvermehrung mit einer Erwärmung verbunden ist, also dem Gase, wenn seine Temperatur constant sein soll, Wärme entzogen werden muss.

Wir haben ferner nach 61) in Abschnitt 16)

$$\mathring{J}(c_p - c_v) = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

also in unserem Falle

11) $$c_p - c_v = \frac{p v}{J\vartheta} = \frac{R}{J} = \frac{\overline{R}}{Jm}.$$

Die Differenz der beiden specifischen Wärmen bezogen auf Masseneinheit (bei constantem Drucke und bei constantem Volumen) ist für jedes Gas eine Constante, für verschiedene Gase umgekehrt proportional deren Molekulargewicht, also umgekehrt proportional der Dichte (s. Gl. 13, Abschn. 21), und multiplicirt mit dem Molekulargewicht für alle Gase gleich.

Letzteres bedeutet, dass überhaupt die Differenz der specifischen Wärmen, bezogen auf die Massen der Molekeln, für alle Molekeln gleich ist.

Und diesen Satz kann man ausdehnen und sagen:

Die specifischen Wärmen, bezogen auf die Massen der Molekel (also bezogen auf gleiche Massen und multiplicirt mit dem Molekulargewicht), sind für alle Gase fast gleich.

Die Masseneinheit ist $1 = vd$, woselbst d die Dichte bedeutet, daher giebt $\frac{(c_p - c_v) v d}{v}$ die Differenz der specifischen Wärmen, bezogen auf Volumeneinheit, was wir mit $C_p - C_v$ bezeichnen, und da $v m = \frac{m}{d}$ für alle Gase gleichen Werth hat, so wird

12) $$C_p - C_v = Const.$$

Auf gleiche Volumina bezogen ist die Differenz der specifischen Wärmen für alle Gase gleich.

Und in der obigen Ausdehnung:

Auf gleiche Volumina bezogen sind die specifischen Wärmen für alle Gase fast gleich.

Der Satz besagt nach dem Avogadro'schen Gesetze das Nämliche wie der voraufgehende.

Die Anwendung dieser Gleichungen folgt bald.

Wir haben weiter nach Gleichung 55) und 56) in Abschnitt 16

$$J\left(\frac{\partial c_\vartheta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial c_v}{\partial v}\right) = \frac{\partial p}{\partial \vartheta}, \quad J\left(\frac{\partial \gamma_\vartheta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial c_p}{\partial p}\right) = -\frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

somit zufolge der nun bekannten Werthe für c_ϑ und γ_ϑ

13) $$\frac{\partial c_v}{\partial v} = 0,$$

14) $$\frac{\partial c_p}{\partial p} = 0.$$

Also ist c_v unabhängig von v, c_p unabhängig von p, es kann also höchstens sein $c_v = f(p, \vartheta)$, $c_p = f'(v, \vartheta)$. Da aber $c_p - c_v$ weder von p, noch von v, noch von ϑ abhängt, so könnte nur noch sein $c_v = a + f(\vartheta)$, $c_p = b + f(\vartheta)$, die specifischen Wärmen c_p, c_v müssen in gleicher Weise von der Temperatur abhängen und können nur von dieser abhängen, wenn sie nicht überhaupt constant sind.

Zufolge 33) und 34) in Abschnitt 16 ist endlich

$$\gamma_p = c_p \frac{\partial \vartheta}{\partial v}, \quad \gamma_v = c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial p},$$

also

15) $$\gamma_p = c_p \frac{\vartheta}{v} = \frac{p}{R} c_p,$$

16) $$\gamma_v = c_v \frac{\vartheta}{p} = \frac{v}{R} c_v.$$

Dem Obigen zufolge also sind die Dehnungswärmen bei constantem Drucke und die Spannungswärme bei constantem Volumen proportional dem Drucke bezw. dem Volumen und im Uebrigen von der Temperatur in ganz gleicher Weise abhängig. Ihr Product ist nur von der Temperatur abhängig.

Denn man hat

17) $$\gamma_p \gamma_v = c_p c_v \frac{pv}{R^2} = c_p c_v \frac{\vartheta}{R}.$$

Ferner ist

18) $$\frac{\gamma_p}{p} - \frac{\gamma_v}{v} = \frac{c_p - c_v}{R} = \frac{1}{J}.$$

Die Dehnungswärme bei constantem Drucke, bezogen auf Druckeinheit, weniger der Spannungswärme bei constantem Volumen, bezogen auf Volumeneinheit, ist für alle Gase gleich, und zwar mechanisch gemessen gleich 1 und calorimetrisch gleich dem Reciproken des mechanischen Wärmeäquivalentes (d. h. gleich dem thermischen Arbeitsäquivalente). Anscheinend bietet dieser Satz die einfachste Methode, das mechanische Wärmeäquivalent (bezw. das thermische Arbeitsäquivalent) zu ermitteln; benutzt ist er hierzu noch nicht.

Die vier Grössen c_p, c_v, γ_p, γ_v sind bis auf eine Function von ϑ der Form nach ermittelt. Es bedarf noch einer Angabe, um auch diese Function zu bestimmen. Diese kann aber nur aus der Erfahrung entnommen werden.

Wir untersuchen nunmehr die Entropie und die Energie. Aus dem Gleichungssysteme D_1) in Abschnitt 16 ersehen wir, dass die Entropie, als Function von ϑ und v dargestellt, bestimmt ist durch

$$dS_{\vartheta, v} = c_v \frac{d\vartheta}{\vartheta} + \frac{c_\vartheta}{\vartheta} dv,$$

also weil c_v nur von ϑ abhängt und $c_\vartheta = \frac{p}{J} = \frac{R\vartheta}{vJ}$ ist:

$$dS_{\vartheta, v} = d[\psi(\vartheta)] + \frac{R}{J} d\log(v).$$

Das Differential der Entropie als Function von Temperatur und Volumen besteht also aus dem Differential einer Function der Temperatur und dem Differential einer Function des Volumens. Hiernach ist

$$S_{\vartheta, v} = S_0 + \psi(\vartheta) + \frac{R}{J} \log v + \Phi'(v, \vartheta)$$

und die Function Φ' muss die Eigenschaft haben

$$d\vartheta \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial \vartheta}\right)_v = -\left(\frac{\partial \Phi'}{\partial v}\right)_\vartheta dv.$$

Da dv und $d\vartheta$ ganz unabhängige Grössen sind, kann Φ' nur Null oder constant sein, also bliebe

19) $$S_{v, \vartheta} = S_0 + \psi(\vartheta) + \frac{R}{J} \log v.$$

Aehnlich würden wir haben

$$dS_{\vartheta, p} = c_p \frac{d\vartheta}{\vartheta} - \frac{v}{J\vartheta} dp = d[\psi'(\vartheta)] - \frac{R}{J} d(\log p),$$

somit

20) $$S_{\vartheta, p} = S_0' + \psi'(\vartheta) - \frac{R}{J} \log p.$$

Da $p = \frac{R\vartheta}{v}$ ist, ergiebt die letzte Gleichung auch

$$S_{\vartheta, v} = \left(S_0' - \frac{R}{J} \log R\right) + \left(\psi'(\vartheta) - \frac{R}{J} \log \vartheta\right) + \frac{R}{J} \log v.$$

Also ist wegen Gleichung 19)

21)
$$S_0' = S - \frac{R}{J} \log R,$$
$$\psi'(\vartheta) = \psi(\vartheta) - \frac{R}{J} \log \vartheta.$$

Uebrigens ergiebt sich weiter, dass S als Function von p und v nicht von p explicite abhängt, sondern nur vom Product pv, es ist

22) $$S_{p, v} = S_0'' + \psi'\left(\frac{pv}{R}\right) + \frac{R}{J} \log v.$$

Wir brauchen also nur eine Darstellungsweise von S zu kennen, etwa die als Function von v und ϑ, und die ist charakteristisch genug. Sie ist bekannt, sobald c_v oder c_p als Function von ϑ gegeben sind.

Wir kommen zur Energie. Das Gleichungssystem 44) in Abschnitt 16 ergiebt zunächst für die Energie als Function von v und ϑ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v = Jc_v = \chi(\vartheta); \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = Jc_\vartheta - p = 0.$$

Hieraus allein ist schon zu folgern, dass die innere Energie nur eine Function der Temperatur sein kann (oder nur vom Producte $\frac{pv}{R}$ abhängen kann), Druck und Volumen kommen in seinem Ausdrucke gar nicht oder nur in der Verbindung zum Product pv vereinigt vor. Also

23) $$U = \chi(\vartheta) = \chi\left(\frac{pv}{R}\right).$$

Die thermodynamischen Potentiale F und Φ gestatten keine so einfache Darstellung. Zunächst [s. Gleichung S) in Abschnitt 17] ist

24) $$\Phi = F + pv = F + R\vartheta.$$

Sodann haben wir als Function von v und ϑ (s. Gleichung 74), Abschnitt 17)

25) $$F_{v,\vartheta} = U - JS\vartheta = \chi(\vartheta) - J\vartheta\left(S_0 + \psi(\vartheta) + \frac{R}{J}\log v\right).$$

Im Wesentlichen bestehen also die thermodynamischen Potentiale aus Functionen der Temperatur und der Temperatur multiplicirt mit dem Logarithmus des Volumens (bezw. des Druckes).

30. Innere Energie, specifische Wärmen und Entropie idealer Gase.

In Abschnitt 15 ist nachgewiesen, dass, so weit der Clausius'sche Satz vom Virial der Kräfte gültig ist — und dieses dürfte für eine ausserordentliche Zahl von Verhältnissen der Fall sein, da, wie schon dort bemerkt, dieser Satz eher einen zu umfassenden als einen zu engen Bereich hat — und wofern von allen Stosswirkungen abgesehen wird, die ganze potentielle innere und äussere Energie proportional der mittleren lebendigen Kraft aller molekularen Bewegungen zu setzen ist.

Nun besteht diese potentielle Energie $\overline{U}$ aus der potentiellen äusseren Energie, sodann aus der potentiellen Energie der Wirkung von Molekel zu Molekel und aus derjenigen der Wirkung von Atom zu Atom; ist die potentielle äussere Energie $\overline{U}_e$, die potentielle innere der Molekeln $\overline{U}_m$, die der Atome in den Molekeln $\overline{U}_a$, so haben wir hiernach

26) $$\overline{U} = \overline{U}_m + \overline{U}_a + \overline{U}_e.$$

Gleicherweise können wir, indem von äusserer Bewegung abgesehen wird, die ganze lebendige Kraft $\overline{T}$ der Bewegung der Molekeln und der Atome darstellen durch

27) $$\overline{T} = \overline{T}_m + \overline{T}_a.$$

Die gesammte innere Energie U ist aber gleich der inneren potentiellen und der kinetischen, demnach wird nach Gleichung VI in Abschnitt 15

28) $$\overline{U}_e + \overline{U}_m + \overline{U}_a + \overline{T}_m + \overline{T}_a + U_i^{(0)} - \overline{U}_e = \frac{5}{3}\overline{T} + U_i^{(0)} - \overline{U}_e$$
$$= \frac{5}{3}(\overline{T}_m + \overline{T}_a) + U_i^{(0)} - \overline{U}_e.$$

Setzt man noch, wie in Abschnitt 15 geschehen ist, die Temperatur, thermokinetisch definirt, $\overline{T}$ proportional, so wird hiernach

29) $$U = \frac{5}{3} R^* \vartheta - \overline{U}_e + U_i^{(0)}.$$

Nun ist, wie gleichfalls in Abschnitt 15, Gleichung 24) sich dargethan findet

30) $$\overline{U}_e = pv,$$

somit

31) $$U = \frac{5}{3} R^* \vartheta - pv + U_i^{(0)}.$$

Gilt aber die Boyle-Gay-Lussac'sche Gleichung, so haben wir $pv = R\vartheta$, also

32) $$U = \left(\frac{5}{3} R^* - R\right)\vartheta + U_i^{(0)}.$$

Ferner ist allein die innere potentielle Energie, die wir U_p nennen wollen, $U_p = U - R^*\vartheta$, somit

33) $$U_p = \left(\frac{2}{3} R^* - R\right)\vartheta + U_i^{(0)}.$$

Die ganze innere Energie der Gase, ebenso der potentielle Theil dieser ganzen inneren Energie, wie der kinetische Theil sind je proportional der absoluten Temperatur. Die beiden ersteren Energieen sind dadurch bis auf einen Anfangswerth bestimmt.

Setzen wir

34) $$\frac{5}{3} R^* - R = C,$$

35) $$\frac{2}{3} R^* - R = C',$$

so haben wir

36) $$U = C\vartheta + U_i^{(0)}, \quad U_p = C'\vartheta + U_i^{(0)}.$$

Demnach

37) $$c_v = \frac{1}{J}\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = \frac{C}{J},$$

38) $$U = Jc_v\vartheta + U_i^{(0)}.$$

Also:

Die innere Energie eines idealen Gases ist bis auf einen Anfangswerth gleich dem mechanischen Aequivalente der specifischen Wärme bei constantem Volumen, multiplicirt mit der absoluten Temperatur. Die innere Energie eines idealen Gases steht zu der potentiellen inneren Energie und ebenso zu der kinetischen inneren Energie in einem constanten Verhältnisse (Satz von Clausius).

Die specifische Wärme bei constantem Volumen ist gleich dem thermischen Aequivalent der inneren Energie, dividirt durch die absolute Temperatur.

Da C constant sein sollte, ist auch c_v constant, demnach ist auch, weil $c_p - c_v$ constant sein muss, c_p constant:

Die specifischen Wärmen idealer Gase bei constantem Volumen und constantem Drucke sind Constanten, unabhängig von Druck, Gasdichte oder Temperatur.

Wie weit diese Sätze richtig sind, werden wir später sehen. Wir haben aber nunmehr

39) $$c_v = \frac{C}{J},$$

40) $$c_p = \frac{C + R}{J},$$

41) $$\gamma_v = \frac{C'}{J}\frac{v}{R},$$

42) $$\gamma_p = \frac{C + R}{J}\frac{p}{R}.$$

Sodann, wie eine sehr leichte Rechnung ergiebt:

$$S_{\vartheta, v} = S_0 + \frac{1}{J}\log(\vartheta^C v^R),$$

43) $$S_{\vartheta, p} = S_0' + \frac{1}{J}\log(\vartheta^{C+R} p^{-R}),$$

$$S_{v, p} = S_0'' + \frac{1}{J}\log(v^{C+R} p^C);$$

$$
\begin{aligned}
F_{\vartheta,v} &= J\vartheta[c_v - JS_0 - log(\vartheta^C v^R)],\\
44)\qquad F_{\vartheta,p} &= J\vartheta[c_v - JS_0' - log(\vartheta^{C+R} p^{-R})],\\
F_{v,p} &= J\vartheta[c_v - JS_0'' - log(v^{C+R} p^C)];
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Phi_{\vartheta,v} &= J\vartheta[c_p - JS_0 - log(\vartheta^C v^R)],\\
45)\qquad \Phi_{\vartheta,p} &= J\vartheta[c_p - JS_0' - log(\vartheta^{C+R} p^{-R})],\\
\Phi_{v,p} &= J\vartheta[c_p - JS_0'' - log(v^{C+R} p^C)].
\end{aligned}
$$

Es ist nicht ohne Interesse, zu bemerken, wie conform die Ausdrücke für die beiden thermodynamischen Potentiale gebaut sind, sie unterscheiden sich lediglich dadurch, dass die darin vertretenen specifischen Wärmen verschieden sind. Zugleich rechtfertigen sich die unterscheidenden Namen, die S. 92 diesen Potentialen gegeben sind, F als thermodynamisches Potential für constantes Volumen, Φ als solches für constanten Druck; in der That ist in F enthalten das c_v, in Φ das c_p.

S_0, S_0', S_0'' bedeuten die Entropieen für irgend einen Zustand des Gases, und es ist

$$
\begin{aligned}
S_0' &= S_0 + \frac{R}{J} log R,\\
46)\qquad S_0'' &= S_0 - \frac{C}{J} log R.
\end{aligned}
$$

Damit sind alle Grössen ihrer Form nach bestimmt. In einem Falle jedoch kann man die Gleichungen noch weiter entwickeln, weil er für die Verhältnisse gewisser Grössen zu bestimmten Zahlenwerthen führt.

Zufolge 34) ist

$$47)\qquad \frac{5}{3} R^* = C + R,$$

also

$$48)\qquad c_p = \frac{5}{3} \frac{R^*}{J}$$

und

$$49)\qquad \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} \frac{R^*}{C}.$$

Nun war ferner nach Gleichung 1) in Abschnitt 23 das

$$p v = \frac{2}{3} \left(\frac{N\mu \overline{\psi^2}}{2} \right),$$

woselbst $\overline{\psi^2}$ das mittlere Quadrat nur der fortschreitenden Bewegung der Molekeln bedeutete. Hieraus folgt:

Für solche Gase, deren ganze innere kinetische Energie nur in der kinetischen Energie der fortschreitenden Be-

wegung beruht und innerhalb deren Molekeln keine Bewegungen stattfinden, die also keine Atombewegungen haben, ist

$$R = \frac{2}{3} R^*. \tag{50}$$

Offenbar wird die Voraussetzung erfüllt sein, wenn die Atome, die die Molekel zusammensetzen, zu einem starren, in sich unveränderlichen System verbunden sind. Körper, deren Molekeln in dieser Weise gebaut sind, haben wir einatomige Körper genannt.

In einatomigen Gasen ist also

$$R = \frac{2}{3} R^*.$$

Für solche Gase haben wir hiernach gemäss 34)

$$C = R^*, \tag{51}$$

also

$$c_v = \frac{R^*}{J} \tag{52}$$

und

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1{,}67. \tag{53}$$

Die specifischen Wärmen einatomiger Gase stehen im Verhältniss von 5 zu 3.

Ferner ist gemäss 34) und 35)

$$C' = 0,$$

also auch

$$U_p = 0 \tag{54}$$

und

$$U = R^* \vartheta + U_i^{(0)}. \tag{55}$$

Einatomige ideale Gase haben keine innere potentielle Energie.

Der Satz muss wohl verstanden werden; er besagt nur, dass, wenn die Boyle-Gay-Lussac'sche Gleichung die Zustandsgleichung der Gase bilden soll, wir aus der kinetischen Gastheorie gezwungen sind, einatomigen Gasen innere potentielle Energie abzusprechen.

Für Gase, welche aus Molekeln bestehen, innerhalb deren Atome oder Atomcomplexe sich bewegen können, für mehratomige Gase, gelten so einfache Beziehungen nicht mehr, denn für diese kommt zu der lebendigen Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung noch die der Bewegung der Atome in den Molekeln. Es ist also nicht mehr

$$\frac{N\mu}{2} \overline{\psi^2} = R^* \vartheta,$$

also auch nicht

$$R = \frac{2}{3} R^*.$$

Da jedoch c_v höchstens gleich c_p werden kann, denn die von der Zahl der Atome in der Molekel der Gase unabhängige Gleichung 11) in Abschnitt 29 giebt, weil $\frac{R}{J}$ positiv ist, für $c_p - c_v$ positive Werthe, so folgt, dass zwar das Verhältniss $\frac{c_p}{c_v}$ nicht mehr $\frac{5}{3}$ sein wird, aber jedenfalls zwischen 1 und $\frac{5}{3}$ liegen muss.

Wir haben also

56) $$1 \leqq \frac{c_p}{c_v} \leqq \frac{5}{3}.$$

In allen idealen Gasen liegt das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen zwischen 1 und $\frac{5}{3}$.

Vermuthen kann man, dass dieses Verhältniss mit wachsender Zahl der Atome stetig abnimmt.

Nun setzen wir $U \leftrightharpoons U_a + U_m$, indem wir unter U_a die ganze innere Energie der Atome allein (wenn die Molekeln ruhen), unter U_m die ganze innere Energie der Molekeln allein (wenn die Atome ruhen) verstehen. Ferner nehmen wir an, dass auch bei mehratomigen Gasen zwischen den Molekeln keine potentielle Energie vorhanden ist, was ja mit zum Begriffe der idealen Gase gehören sollte. Dann ist

$$U_m = \frac{3}{2} p v = \frac{3}{2} R \vartheta,$$

also

57) $$\frac{U_m}{U} = \frac{3}{2} \frac{R}{J c_v} = \frac{3}{2} \frac{c_p - c_v}{c_v},$$

58) $$\frac{U_a}{U} = 1 - \frac{U_m}{U} = \frac{5 c_v - 3 c_p}{2 c_v}.$$

Diese Gleichungen lehren das Verhältniss der Molekularenergie bezw. der Atomenergie zur Gesammtenergie berechnen.

Es ist aber nochmals hervorzuheben, dass alle diese Gleichungen nur gelten, wenn das Virial der inneren Stosskräfte vernachlässigt werden darf, was selbst bei idealen Gasen hypothetisch ist.

31. Gasgemische.

Befinden sich in einem Raume V die i-Gase 1, 2 . . ., i, denen die Dichten μ_1, μ_2 . . ., μ_i, die Molekulargewichte m_1, m_2 . . ., m_i, die specifischen Volumina v_1, v_2 . . ., v_i, die Atomzahlen für die Volumeneinheit n_1, n_2 . . ., n_i und die Partialdrucke p_1, p_2 . . ., p_i zugehören, so ist, wenn alle Gase gleiche Temperatur haben:

$1_1)$ $p_1 v_1 = R_1 \vartheta, \quad p_2 v_2 = R_2 \vartheta, \quad \ldots, p_i v_i = R_i \vartheta$

oder

$1_2)$ $p_1 = \mu_1 R_1 \vartheta, \quad p_2 = \mu_2 R_2 \vartheta, \quad \ldots, p_i = \mu_i R_i \vartheta$

oder

$1_3)$ $p_1 = n_1 m_1 R_1 \vartheta, \quad p_2 = n_2 m_2 R_2 \vartheta, \ldots, p_i = n_i m_i R_i \vartheta.$

Da wir ferner haben

$$2) \qquad R_1 = \frac{\overline{R}}{m_1}, \quad R_2 = \frac{\overline{R}}{m_2}, \cdots, \quad R_i = \frac{\overline{R}}{m_i},$$

so geht das letzte System von Gleichungen über in

$$1_4) \qquad p_1 = \overline{R} n_1 \vartheta, \quad p_2 = \overline{R} n_2 \vartheta, \ldots, p_i = \overline{R} n_i \vartheta,$$

somit

$$3) \qquad p_1 + p_2 + \cdots + p_i = (n_1 + n_2 + \cdots + n_i)\, \overline{R} \vartheta.$$

Nun ist $p_1 + p_2 + \cdots + p_i$ der Gesammtdruck p des Gemisches und $n_1 + n_2 + \cdots + n_i$ ist die Gesammtzahl n aller Molekeln in einer Raumeinheit des Gemisches, also haben wir

$$4_1) \qquad p = n \overline{R} \vartheta$$

und sogleich im Anschluss daran für die Partialdrucke

$$1_5) \qquad p_1 = \frac{n_1}{n}, \quad p_2 = \frac{n_2}{n} \cdots, \quad p_i = \frac{n_i}{n}.$$

Die Partialdrucke stehen also im Verhältnisse der einzelnen Molekelzahlen zur gesammten Molekelzahl.

Nennen wir m das durchschnittliche Molekulargewicht der Molekeln des Gemisches, indem wir

$$5_1) \qquad m = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2 + \cdots + n_i m_i}{n}$$

setzen, so ist

$$6) \qquad \begin{aligned} n m &= n_1 m_1 + n_2 m_2 + \cdots + n_i m_i, \\ &= \mu_1 + \mu_2 + \cdots + \mu_i = \mu \end{aligned}$$

die Dichte des Gemisches und

$$4_2) \qquad p = \mu \frac{\overline{R}}{m} \vartheta = R \mu \vartheta,$$

somit

$4_3)$ $$pv = R\vartheta,$$

woselbst

$7_1)$ $$v = \frac{1}{\mu} = \frac{1}{\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} + \cdots + \frac{1}{v_i}}.$$

Ist die Masse des Gemisches im Raume V gleich M, so haben wir ferner

$4_4)$ $$pV = MR\vartheta,$$

$7_2)$ $$Mv = V.$$

Für die einzelnen Gase haben wir, wenn deren Massen im Volumen V gleich $M_1, M_2 \ldots, M_i$ sind:

$1_5)$ $$p_1 V = M_1 R_1 \vartheta, \quad p_2 V = M_2 R_2 \vartheta \ldots,$$

somit auch

$4_5)$ $$pV = (M_1 R_1 + M_2 R_2 + \cdots + M_i R_i)\vartheta$$

und hieraus folgt weiter

8) $$R = \frac{M_1 R_1 + M_2 R_2 + \cdots + M_i R_i}{M}$$

und ausserdem

9) $$M_1 v_1 = V, \quad M_2 v_2 = V, \ldots, \quad M_i v_i = V.$$

Da wir haben:

10) $$\frac{M_1}{m_1} : \frac{M_2}{m_2} : \cdots : \frac{M_i}{m_i} = n_1 : n_2 : \cdots : n_i,$$

so wird

11) $$p_1 : p_2 : \ldots : p_i = n_1 : n_2 : \ldots : n_i.$$

Die Partialdrucke stehen im Verhältniss der Molekelzahlen [s. Gl. 1_5)].

Ferner ist

12) $$n_1 = \frac{M_1}{V m_1}, \quad n_2 = \frac{M_2}{V m_2}, \cdots, \quad n_i = \frac{M_i}{V m_i},$$

also auch zufolge 5_1)

$5_2)$ $$m = \frac{M}{\frac{M_1}{m_1} + \frac{M_2}{m_2} + \cdots + \frac{M_i}{m_i}}.$$

Indem man noch $mv = \mathfrak{v}$ setzt, wird

13) $$p\mathfrak{v} = \overline{R}\vartheta.$$

Aus der Formel für v ergiebt sich zugleich

14) $$\mathfrak{v} = \frac{1}{\frac{m}{m_1}\frac{1}{\mathfrak{v}_1} + \frac{m}{m_2}\frac{1}{\mathfrak{v}_2} + \cdots + \frac{m}{m_i}\frac{1}{\mathfrak{v}_i}},$$

woselbst die $\mathfrak{v}_1, \mathfrak{v}_2, \ldots \mathfrak{v}_i$ die Molekularvolumina der Einzelgase unter ihren Partialdrucken sind.

Also bleiben alle dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze für einzelne Gase entsprechenden Gleichungen auch für Gasgemische bestehen, wenn nur die einzelnen Grössen, Druck, Dichte, specifisches Volumen, Molekulargewicht, Molekularvolumen entsprechend definirt werden.

Auch die specifischen und anderen Wärmen sind für Gasgemische leicht abzuleiten. Wir haben z. B. für die Masse M des Gemisches

$$M\,dQ = Mc_v\frac{d\vartheta}{\vartheta} + Mc_\vartheta\frac{dv}{v},$$

worin c_v und c_ϑ sich auf das Gemisch beziehen. Dieselbe Grösse aber ist auch, wenn $c^{(a)}$ bedeutet, dass die betreffende Grösse dem Einzelgase a angehören soll, gleich

$$M\,dQ = V\left(\mu_1 c_v^{(1)} + \mu_2 c_v^{(2)} + \cdots + \mu_i c_v^{(i)}\right)\frac{d\vartheta}{\vartheta} + V\left(\mu_1 c_\vartheta^{(1)} + \mu_2 c_\vartheta^{(2)} + \cdots + \mu_i c_\vartheta^{(i)}\right)\frac{dv}{v},$$

also folgt, weil $M = V\mu$ ist

15_1) $$c_v = \frac{c_v^{(1)}\mu_1 + c_v^{(2)}\mu_2 + \cdots + c_v^{(i)}\mu_i}{\mu},$$

15_2) $$c_v = \frac{M_1 c_v^{(1)} + M_2 c_v^{(2)} + \cdots + M_i c_v^{(i)}}{M}$$

und genau so sind alle folgenden Wärmen zu rechnen. Alle specifischen und anderen Wärmen, bezogen auf Masseneinheit, berechnen sich immer nach dem Schwerpunktsatze. Da

$$\mu\, c_v = C_v \text{ und } \mu_a\, c_v^{(a)} = C_v^{(a)}$$

ist, so haben wir

16) $$C_v = C_v^{(1)} + C_v^{(2)} + \cdots + C_v^{(i)}.$$

Die specifischen und anderen Wärmen eines Gemisches, bezogen auf Volumeneinheit, sind die Summen der entsprechenden Wärmen der einzelnen Gase unter den betreffenden Drucken.

Daraus wieder folgt: Alle für die specifischen und anderen Wärmen einzelner Gase abgeleiteten Gleichungen gelten in gleicher Weise auch für Gasgemische.

Zur Berechnung der Energie und Entropie haben wir uns zunächst der Gleichungen unter A) in Abschnitt 21 zu bedienen. Danach ist

$$17) \qquad U = \frac{M_1 U_1 + M_2 U_2 + \cdots + M_i U_i}{M},$$

$$18) \qquad S = \frac{M_1 S_1 + M_2 S_2 + \cdots + M_i S_i}{M},$$

Gleichungen, die nicht bloss für Gase, sondern überhaupt allgemein gelten.

In unserem Falle ist, indem die willkürliche Constante für ein Gas $\mathfrak{a}$ mit $U_i^{(\mathfrak{a})}$ bezeichnet wird

$$U_{\mathfrak{a}} = J c_v^{(\mathfrak{a})} \vartheta + U_i^{(\mathfrak{a})},$$

also

$$19) \qquad U = J \frac{M_1 c_v^{(1)} + M_2 c_v^{(2)} + \cdots + M_i c_v^{(i)}}{M} \vartheta + \frac{M_1 U_i^{(1)} + M_2 U_i^{(2)} + \cdots + M_i U_i^{(i)}}{M}.$$

Es ist aber zufolge 12)

$$M_1 = V n_1 m_1, \quad M_2 = V n_2 m_2, \ldots, \quad M_i = V n_i m_i.$$

$V n_{\mathfrak{a}}$ giebt die Zahl Molekeln des Gases $\mathfrak{a}$ im ganzen Gemische, setzen wir hiernach

$$20) \qquad N_1 = V n_1, \quad N_2 = V n_2, \ldots, \quad N_i = V n_i, \quad N = V n,$$

so bedeuten die N die Molekelzahlen überhaupt; indem wir noch die Molekularwärmen

$$21) \qquad k_v^{(1)} = m_1 c_v^{(1)}, \quad k_v^{(2)} = m_2 c_v^{(2)} \ldots, \quad k_v^{(i)} = m_i c_v^{(i)},$$

einführen, erhalten wir für die Energie des Gasgemisches

$$22) \qquad M U = J \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=i} N_{\mathfrak{a}} k_v^{(\mathfrak{a})} \vartheta + \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\mathfrak{a}=i} N_{\mathfrak{a}} m_{\mathfrak{a}} U_i^{(\mathfrak{a})}.$$

Die Entropie des Gases $\mathfrak{a}$, bezogen auf Masseneinheit, ist [Gleichung 43), S. 193] als Function von ϑ und v

$$23') \qquad S^{(\mathfrak{a})} = S_0^{(\mathfrak{a})} + c_v^{(\mathfrak{a})} \log \vartheta + \frac{R}{J} \log v_{\mathfrak{a}},$$

also

$$23) \qquad M_{\mathfrak{a}} S^{(\mathfrak{a})} = M_{\mathfrak{a}} S_0^{(\mathfrak{a})} + M_{\mathfrak{a}} c_v^{(\mathfrak{a})} \log \vartheta + M_{\mathfrak{a}} \frac{R}{J} \log v_{\mathfrak{a}}$$
$$= M_{\mathfrak{a}} S_0^{(\mathfrak{a})} + N_{\mathfrak{a}} \left(k_v^{(\mathfrak{a})} \log \vartheta + \frac{\bar{R}}{J} \log v_{\mathfrak{a}} \right).$$

Hieraus folgt für die Entropie des Gemisches

$$23_1) \qquad MS = N_1 \left(k_v^{(1)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log v_1\right)$$

$$+ N_2 \left(k_v^{(2)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log v_2\right) + \cdots + m_1 N_1 S_0^{(1)} + m_2 N_2 S_0^{(2)} + \cdots,$$

oder, was dasselbe ist

$$23_1) \qquad MS = \sum_{a=1}^{a=i} N_a \left(k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log v_a + m_a S_0^{(a)}\right).$$

Statt des specifischen Partialvolumens können wir Temperatur und Partialdruck einführen, dann ist

$$23_2) \quad MS = \sum_{a=1}^{a=i} N_a \left(k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p_a} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\overline{R}}{m_a}\right).$$

Setzt man die Verhältnisszahlen $\frac{N_1}{N}, \frac{N_2}{N} \cdots \frac{N_i}{N}$ gleich $c_1, c_2 \cdots, c_i$, so dass

$$24) \quad c_1 = \frac{N_1}{N}, c_2 = \frac{N_2}{N} \cdots c_i = \frac{N_i}{N}; N = N_1 + N_2 + \cdots + N_i$$

ist (Planck bezeichnet die Grössen c als Concentrationen der Molekelarten im Gemisch), so wird wegen 4_5)

$$23_3) \qquad MS = \sum_{a=1}^{a=i} N_a \left[k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p}\right.$$

$$\left. + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \left(\log \frac{\overline{R}}{m_a} - \log c_a\right)\right].$$

Hiernach bekommen wir ferner für das thermodynamische Potential F

$$25) \quad MF = J\vartheta \sum_{a=1}^{a=i} N_a \left[k_v^{(a)} (1 - \log \vartheta) - \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} - m_a S_0^{(a)}\right.$$

$$\left. - \frac{\overline{R}}{J} \left(\log \frac{\overline{R}}{m_a} - \log c_a\right) + m_a \frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta}\right]$$

und für das Potential Φ

$$26) \quad M\Phi = J\vartheta \sum_{a=1}^{a=i} N_a \left[k_v^{(a)} (1 - \log \vartheta) - \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} - m_a S_0^{(a)}\right.$$

$$\left. - \frac{\overline{R}}{J} \left(\log \frac{\overline{R}}{m_a} - \log c_a\right) + \frac{\overline{R}}{J} + m_a \frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta}\right].$$

Die letztere Function ist, wie wir wissen, von besonderer Wichtigkeit, ihre Grenzwerthe bestimmen Gleichgewichtszustände nach Vorgängen, welche nicht Druck, Volumen und Temperatur, sondern andere Veränderliche betreffen, die davon unabhängig variiren können,

z. B. Massenveränderungen in den einzelnen Bestandtheilen, Zersetzungen u. s. f.

Jede der Gleichungen bezieht sich immer auf den augenblicklichen Zustand. Aendert sich der Zustand, so ändern sich die darin enthaltenen Grössen. Bei Vorgängen, für welche $M\Phi$ einen Grenzwerth hat, sollen p und ϑ constant sein; solche können also nur die N, m, c ändern. Bleiben die Bestandtheile durch die Vorgänge ungeändert, so würde es sich nur um Aenderung der Concentrationen c handeln.

32. Die mechanische Definition der Entropie und die mittlere Weglänge der Molekeln in Gasen.

Nach Gleichung VIII a) in Abschnitt 12 hatten wir für die Aenderung der Entropie bei dem Uebergange eines Systems aus einem Zustande in einen anderen, bei etwas abgeänderter Schreibweise

$$1_1) \qquad dS = \frac{1}{J}\, d(log\, \overline{T}^{\gamma}\, i^{\gamma}).$$

$\overline{T}$ ist die mittlere lebendige Kraft aller Molekeln während des Ueberganges, i ist die Dauer dieses Ueberganges. Wollen wir, was des Folgenden wegen nöthig ist, zu der mittleren lebendigen Kraft einer einzelnen Molekel übergehen, so müssen wir i so gross wählen, dass innerhalb dieser Zeit jede der Molekeln des Systems alle möglichen lebendigen Kräfte aufweist, so dass allen Molekeln gleiche mittlere lebendige Kraft zugeschrieben werden kann. Ist daher $\bar{\tau}$ die mittlere Bewegungsdauer einer Molekel, so wird also i im Verhältniss zu $\bar{\tau}$ sehr gross sein müssen. Andererseits darf aber, weil es sich um geringe Zustandsänderungen handelt, i auch nicht eine gewisse Grösse überschreiten. Daher werden wir annehmen müssen, dass zwar im Verhältniss zur mittleren Bewegungsdauer einer Molekel in ihrer Bahn die Dauer der Zustandsänderung sehr lang ist, aber an sich noch recht klein sein kann. Die Erfahrung hat Annahmen dieser Art, wenn es sich nicht um Zustandsänderung explosiver Natur handelt, gerechtfertigt. Hiernach wird i gewisse Grenzwerthe nicht überschreiten dürfen, und zwar einen Maximalwerth nicht, innerhalb dessen unerzwungene Zustandsänderungen noch als unendlich klein angesehen werden dürfen und einen Minimalwerth nicht, innerhalb dessen die Molekeln in jedem Theile des Systems Zeit haben, ihre mittleren lebendigen Kräfte gegen einander auszugleichen. Nur auf diesen Minimalwerth kommt es an.

Setzen wir hiernach $i = \Theta\bar{\tau}$, so wird Θ eine grosse Zahl bedeuten, die möglicherweise vom Zustande und der Natur des Systems abhängig ist. Indem wir nunmehr unter $\overline{T}_1$ die mittlere lebendige Kraft einer Molekel und unter N die Zahl aller Molekeln in der Masseneinheit verstehen, ist

$1_2)$ $$dS = \frac{1}{J}\, d\,log(N\Theta\, \overline{T}_1 \bar{\tau})^{\gamma}.$$

Die Grösse γ in dieser Gleichung ist in der früheren Bezeichnungsweise gleich $\frac{2}{C'}$ (s. S. 32). Der jetzigen Bezeichnungsweise zufolge bedeutet aber C' das Nämliche wie die Grösse $\frac{1}{R^*}$, also wird

$1_3)$ $$dS = \frac{1}{J}\, d\,log(N\Theta\, \overline{T}_1 \bar{\tau})^{2R^*}$$

und indem wir für $\overline{T}_1$ seinen Werth

$$T_1 = \frac{1}{2}\, m\, \overline{\psi^2}$$

einsetzen, woselbst m die Masse einer Molekel, $\overline{\psi^2}$ wie früher das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit bedeutet, erhalten wir

$1_4)$ $$dS = \frac{1}{J}\, d\,log\left(\frac{Nm}{2}\, \overline{\psi^2}\, \bar{\tau}\, \Theta\right)^{2R^*}.$$

Nach Gleichung 13) in Abschnitt 21 ist aber

$$\overline{\psi^2} = \frac{3\pi}{8}\, (\bar{\psi})^2$$

und da ferner

$$\bar{\psi} = \frac{\bar{l}}{\bar{\tau}},$$

woselbst wie früher $\bar{l}$ die mittlere Weglänge bezeichnet und Nm die Masseneinheit ist, so wird, indem die constanten Factoren fortgelassen werden, weil sie ohnedies fortfallen

$1_5)$ $$dS = \frac{1}{J}\, d\,log(\bar{\psi}\, \bar{l}\, \Theta)^{2R^*}.$$

Vergleichen wir aber diesen Ausdruck mit dem für die Entropie der Gase zufolge Gleichung 43) auf S. 193 als Function der Temperatur und des Volumens gültigen Ausdruck

2) $$dS = \frac{1}{J}\, d\,log(\vartheta^C v^R),$$

so folgt

3) $$\bar{\psi}\, \bar{l}\, \Theta = (A\, \vartheta^C v^R)^{\frac{1}{2R^*}},$$

woselbst A eine von ϑ und v unabhängige Grösse bedeutet. Hiernach wird die mittlere Weglänge

4) $$\bar{l} = \frac{A^{\frac{1}{2R^*}}}{\bar{\psi}\, \Theta}\, \vartheta^{\frac{C}{2R^*}}\, v^{\frac{R}{2R^*}}.$$

Nun sollte $\Theta\tau$ der Ausgleichsdauer gleich sein. Diese hängt zunächst von der Bewegungsdauer τ ab und ist insoweit, als diese durch Temperatur und Volumen bestimmt wird, von diesen Grössen abhängig. Aber die hier geforderte Ausgleichung muss derartig beschaffen sein, dass das Gas in jeder Hinsicht dem idealen Zustande entspricht. Es genügt darum nicht, dass diese Ausgleichung für alle Richtungen im Durchschnitt erfolgt ist, sie muss vielmehr für jede beliebige Richtung stattgefunden haben, da anderenfalls die Gesetze für die Geschwindigkeitsvertheilung in idealen Gasen keine Geltung haben. Ist nun die Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molekeln n, so befinden sich auf der Längeneinheit in irgend einer Richtung $n^{\frac{1}{3}}$ Molekeln, und da wir in erster Näherung die Ausgleichsdauer nach irgend einer Richtung, welche umgekehrt proportional der Zahl der Stösse nur nach dieser Richtung sein muss, für sich proportional $\frac{1}{n^{\frac{1}{3}}}$ ansetzen können und ferner gleichfalls in erster Näherung $\bar{\tau}$ umgekehrt proportional n ist, so folgt, dass in erster Näherung Θ proportional $n^{\frac{2}{3}}$ anzusetzen ist.

Hiernach hätten wir

$$5) \qquad \bar{l} = \frac{A^{\frac{1}{2R^*}}\,\vartheta^{\frac{C}{2R^*}}\,v^{\frac{R}{2R^*}}}{a\,\bar{\psi}\,n^{\frac{2}{3}}},$$

woselbst a eine Constante ist. Multipliciren wir Zähler und Nenner mit $m^{\frac{2}{3}}$ und beachten, dass $nm = \mu = \frac{1}{v}$ ist, wo μ die Dichte bedeutet, so haben wir, indem noch

$$6) \qquad \frac{m^{\frac{2}{3}}\,A^{\frac{1}{2R^*}}}{a} = (A)$$

gesetzt wird,

$$7) \qquad \bar{l} = \frac{(A)}{\bar{\psi}}\,\vartheta^{\frac{C}{2R^*}}\,v^{\frac{R}{2R^*}+\frac{2}{3}}.$$

Hierin ist noch

$$\bar{\psi} = \left(\frac{8}{3\pi}\,\overline{\psi^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8}{3\pi}\,3\,\frac{p}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8}{\pi}\,R\vartheta\right)^{\frac{1}{2}},$$

somit

$$8) \qquad \bar{l} = (A)\left(\frac{\pi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} R^{-\frac{1}{2}}\,\vartheta^{\frac{C}{2R^*}-\frac{1}{2}}\,v^{\frac{R}{2R^*}+\frac{2}{3}}.$$

Zufolge der Entwickelungen im voraufgehenden Abschnitte haben wir

$$9) \qquad C = Jc_v = \frac{5}{3}R^* - R, \qquad R = J(c_p - c_v),$$

also

10) $$R^* = \frac{3}{5} J c_p$$

und indem

11) $$\frac{c_p}{c_v} = k$$

gesetzt wird, bekommen wir

12_1) $$\bar{l} = (A)\left(\frac{\pi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} R^{-\frac{1}{2}} \vartheta^{\frac{5-3k}{6k}} v^{\frac{9k-5}{6k}}.$$

Daraus folgt weiter wegen $p v = R \vartheta$

12_2) $$\bar{l} = (A)\left(\frac{\pi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} R^{\frac{6k-5}{6k}} \vartheta p^{-\frac{9k-5}{6k}},$$

12_3) $$\bar{l} = (A)\left(\frac{\pi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} R^{-\frac{5}{6k}} p^{\frac{5-3k}{6k}} v.$$

Es muss anerkannt werden, dass die Ableitung dieser Formeln sehr viel zu wünschen übrig lässt; wer dieser Ableitung in Folge dessen kein Vertrauen schenken will, der mag die Formeln so hinnehmen und in der gegebenen Ableitung nur eine Stütze für sie sehen. Die Hauptstütze müssen sie in der Erfahrung finden. Darüber später. Einstweilen sind jedoch die Consequenzen, zu denen sie führen, zu discutiren.

Die mittlere Weglänge erscheint zunächst als Function zweier Variabeln, von Temperatur und Volumen oder Temperatur und Druck oder Druck und Volumen. Da k bei idealen Gasen, wie wir wissen, höchstens $\frac{5}{3}$ und mindestens 1 ist, so folgt, dass die mittlere Weglänge mit wachsender Temperatur entweder constant bleibt oder zunimmt. Mit wachsendem Volumen nimmt die mittlere Weglänge stets zu und zwar proportional dem Volumen oder einer Potenz desselben, die zwischen 1 und $\frac{2}{3}$ liegt, also höchstens dem Volumen proportional. Mit wachsendem Drucke kann die mittlere Weglänge zunehmen, aber auch abnehmen, welches von beiden eintritt, hängt von der Art des Vorganges ab. Diese Consequenzen bereits leuchten wohl als wahrscheinlich ein.

Wir sehen ferner: In allen isopiestischen Vorgängen wächst die Weglänge proportional der Temperatur und proportional dem Volumen, dieses ist leicht verständlich durch das Wachsen des bei gleicher Druckwirkung zur Verfügung stehenden Raumes und Zunahme der Heftigkeit der Stösse.

In allen isometrischen Vorgängen wächst die mittlere Weglänge mit wachsender Temperatur und mit wachsendem Drucke, jedoch, wie wir bald sehen werden, nur sehr wenig. Das letztere namentlich ist dem Verständnisse leicht zugänglich.

Endlich in allen isothermischen Vorgängen wächst die mittlere Weglänge mit wachsendem Volumen und nimmt ab mit wachsendem Drucke. Auch das ist leicht vorstellbar.

Wir haben nun noch die Abhängigkeit von Atomzahl und Molekulargewicht zu discutiren. Erstere tritt in den Exponenten von ϑ, v und p hervor.

Da k, wie bemerkt, nicht grösser als $\frac{5}{3}$ und nicht kleiner als 1 sein kann, so nimmt $\frac{5-3k}{6k}$ mit wachsender Atomzahl zu, $\frac{9k-5}{6k}$ dagegen stetig ab. Mit wachsender Atomzahl wächst also die Abhängigkeit der mittleren Weglänge von der Temperatur und nimmt die Abhängigkeit dieser Weglänge von dem Volumen ab. Hinsichtlich des Druckes nimmt die Abhängigkeit ab für isothermische Vorgänge und wächst für isometrische. Die Exponenten liegen in

isometrischen	Processen	für	ϑ	zwisch.	0	u.	$\frac{1}{3}$,	für p	zwisch.	0 u. $\frac{1}{3}$
isothermischen	„	„	v	„	1	„	$\frac{2}{3}$,	„ p	„	-1 „ $-\frac{2}{3}$
isopiestischen	„	„	ϑ	„	1	„	1,	„ v	„	1 „ 1.

Wie wir später sehen werden, ist k für zweiatomige Gase etwa 1,4, für dreiatomige etwa 1,3. Der Exponent von ϑ und p in isometrischen Vorgängen, der besonders interessirt, ist hiernach

	0	für einatomige Gase,
etwa	$\frac{1}{10}$	„ zweiatomige „ ,
„	$\frac{1}{8}$	„ dreiatomige „ ,
	$\frac{1}{3}$	„ unendlich atomige Gase.

Das rechtfertigt die frühere Behauptung, dass wenigstens für die gewöhnlichen Gase (auf die überhaupt die Theorie einzuschränken ist) in isometrischen Processen die mittlere Weglänge fast constant ist. Die übliche Formel unter 7) in Abschnitt 27 ergiebt, dass sie dann überhaupt constant ist.

Für Discussion der Abhängigkeit vom Molekulargewicht beachten wir zunächst, dass R umgekehrt proportional diesem Molekulargewicht ist, nämlich es ist $R = \frac{\overline{R}}{m}$, woselbst $\overline{R}$ eine für alle Gase gleiche Constante bedeutet. Führen wir noch statt des specifischen Volumens v das nach dem Avogadro'schen Gesetze (S. 126) unter gleichem Drucke und gleicher Temperatur gleichfalls für alle Gase gleiche Molekularvolumen $\mathfrak{v} = mv$ ein, so tritt in den Gleichungen für die

mittlere Weglänge der Factor $m^{-\frac{6k-5}{6k}}$ vor. Ferner haben wir

13) $$(A) = \frac{A^{\frac{1}{2R}}\, m^{\frac{2}{3}}}{a} = \frac{A^{\frac{5}{6c_p}}\, m^{\frac{2}{3}}}{a}.$$

Nun ist $m c_p$ eine für alle Gase zwar nicht absolut, aber doch nahezu gleiche Grösse (S. 188). Setzen wir daher

14) $$a = e^{-\alpha}, \quad A^{\frac{5}{6mc_p}} = e^{\beta},$$

so wird hiernach

15) $$(A) = e^{\alpha+\beta m}\, m^{\frac{2}{3}}$$

und indem wir nunmehr

16) $$M = \left(\frac{\pi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} m^{-\frac{2k-5}{6k}}\, e^{\alpha+\beta m}$$

machen, erhalten wir

17_1) $$\bar{l} = M(\bar{R})^{-\frac{1}{2}}\, \vartheta^{\frac{5-3k}{6k}}\, \mathfrak{v}^{\frac{9k-5}{6k}},$$

17_2) $$\bar{l} = M(\bar{R})^{\frac{6k-5}{6k}}\, \vartheta p^{-\frac{9k-5}{6k}},$$

17_3) $$l = M(\bar{R})^{-\frac{5}{6k}}\, p^{\frac{5-3k}{6k}}\, \mathfrak{v}.$$

Nur M enthält die Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Die Gleichung für M lehrt aber, dass mit wachsendem Molekulargewicht die mittlere Weglänge weder stetig zuzunehmen, noch stetig abzunehmen braucht, dass vielmehr Grenzwerthe vorhanden sein können, bei denen die mittlere Weglänge ein Maximum oder Minimum hat. Diese Grenzwerthe sind abhängig von der Atomzahl der Gase. Die Gleichung für sie lautet

18_1) $$m = \frac{2k-5}{6k} \frac{1}{\frac{d(\alpha+\beta m)}{dm}}.$$

Da m nur positiv sein kann und da ferner $2k - 5$ stets negativ ist, so existiren solche Grenzwerthe nur, wenn $\frac{d(\alpha+\beta m)}{dm}$ negativ ist, es handelt sich dann also um ein Maximum der mittleren Weglänge. Darf man α und β überhaupt als Constanten ansehen, so wären die Grenzwerthe

18_2) $$m = \frac{2k-5}{6k\beta},$$

also dem Früheren zufolge

$$m = -\frac{1}{6\beta} \text{ für einatomige Gase,}$$

$$\text{etwa } m = -\frac{1}{4\beta} \text{ „ zweiatomige „ ,}$$

$$\text{„ } m = -\frac{1}{3\beta} \text{ „ dreiatomige „ ,}$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$m = -\frac{1}{2\beta} \text{ „ unendlich atomige Gase.}$$

Die Grenzwerthe für das Molekulargewicht erreichen also rasch einen fast constanten Werth. In dieser Zulassung von Grenzwerthen für das Molekulargewicht, welche Maximis der Weglängen entsprechen, ist die neuere Formel für diese Weglänge der früheren ausserordentlich überlegen, denn die Erfahrung fordert, wie wir später sehen werden, solche Grenzwerthe.

Wir fügen noch die Gleichung für die Anzahl der Stösse in einer Zeiteinheit hinzu.

Diese Stosszahl ist

19) $$\nu = \frac{\bar{\psi}}{\bar{l}} = \left(\frac{8}{\pi} R\vartheta\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\bar{l}},$$

somit

20_1) $$\nu = \frac{1}{(A)} \frac{8}{\pi} R\vartheta^{\frac{6k-5}{6k}} v^{-\frac{2k-5}{6k}},$$

20_2) $$\nu = \frac{1}{(A)} \frac{8}{\pi} R^{-\frac{3k-5}{6k}} \vartheta^{-\frac{1}{2}} p^{\frac{2k-5}{6k}},$$

20_3) $$\nu = \frac{1}{(A)} \frac{8}{\pi} R^{\frac{5}{6k}} p^{\frac{6k-5}{6k}} v^{-\frac{1}{2}}.$$

In isometrischen Processen wächst die Stosszahl mit wachsender Temperatur, in isopiestischen nimmt sie ab, ferner nimmt sie mit wachsendem Volumen stets ab, mit wachsendem Drucke stets zu. Auch dieses wird man als wahrscheinlich zugeben, wenngleich die Abnahme mit wachsender Temperatur in isopiestischen Processen auffällt. Das letztere bedeutet, dass die dabei in Folge der Raumvermehrung stattfindende Abnahme die in Folge Temperaturvermehrung eintretende Zunahme überwiegt. Die Exponenten liegen in

isometrischen Processen für ϑ zwisch. $\frac{1}{2}$ u. $\frac{1}{6}$, für p zwisch. $\frac{1}{2}$ u. $\frac{1}{6}$,

isothermischen „ „ v „ -1 „ $-\frac{2}{3}$, „ p „ 1 „ $\frac{2}{3}$,

isopiestischen „ „ ϑ „ $-\frac{1}{2}$ „ $-\frac{1}{2}$, „ v „ $-\frac{1}{2}$ „ $-\frac{1}{2}$.

Führt man wieder das Molekularvolumen ein und setzt

$$21) \qquad \left(\frac{8}{\pi}\right) m^{-\frac{k+5}{6k}} e^{-\alpha-\beta m} = M',$$

so haben wir

$$22_1) \qquad v = M' \bar{R} \vartheta^{\frac{6k-5}{6k}} \mathfrak{v}^{-\frac{9k-5}{6k}},$$

$$22_2) \qquad v = M' (\bar{R})^{-\frac{3k-5}{6k}} \vartheta^{-\frac{1}{2}} p^{\frac{9k-5}{6k}},$$

$$22_3) \qquad v = M' (\bar{R})^{\frac{5}{6k}} p^{\frac{6k-5}{6k}} \mathfrak{v}^{-\frac{1}{2}}.$$

Ein Minimum für die Stosszahl kann eintreten für

$$23_1) \qquad m = -\frac{k+5}{6k \dfrac{d(\alpha+\beta m)}{dm}}.$$

Wiederum muss also $\dfrac{d(\alpha+\beta m)}{dm}$ negativ sein. Für constante α und β wird

$$23_2) \qquad m = -\frac{k+5}{6k\beta}.$$

Die Minima der Stosszahlen treten also für andere Grenzwerthe der Molekulargewichte ein, als die Maxima der mittleren Weglängen. Diese Grenzwerthe sind:

$$m = -\frac{2}{3\beta} \text{ für einatomige Gase,}$$

$$m = -\frac{4}{5\beta} \text{ „ zweiatomige „}$$

$$m = -\frac{1}{1{,}3\,\beta} \text{ „ dreiatomige „}$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$m = -\frac{1}{\beta} \text{ „ unendlich atomige Gase.}$$

Auch hier erreichen die Grenzwerthe rasch ihren höchsten Werth. Zu den Grenzwerthen für das Maximum der mittleren Weglängen stehen sie im Verhältniss von

$$4 : 1 \text{ für einatomige Gase,}$$
$$3 : 1 \text{ „ zweiatomige „}$$
$$2{,}5 : 1 \text{ „ dreiatomige „}$$
$$\vdots \qquad \vdots$$
$$2 : 1 \text{ „ unendlich atomige Gase.}$$

Mit wachsender Atomzahl nähern sich die Grenzwerthe für Weglänge und Stosszahl bis zur Hälfte ihres grössten Unterschiedes in dem Sinne, dass die Maxima der mittleren Weglängen immer für geringere Atomgewichte eintreten, als die Minima der Stosszahlen.

33. Thermodynamische Flächen und Linien der Gase.

Die v, S, U-Fläche erhalten wir durch Elimination von ϑ mittelst der Gleichung $U - U_i^{(0)} = C\vartheta$ aus der Gleichung 28) für $S_{\vartheta,v}$, hiernach wird

$$J(S - S_0) = C[log\,(U - U_i^{(0)}) - log\,C] + R\,log\,v.$$

Nehmen wir hiernach $C[log\,(U - U_i^{(0)}) - log\,C]$ und $R\,log\,v$ als Variabele, so wird die Volumen-Entropie-Energie-Fläche eine Ebene

$$z = y + x,$$

deren Coordinaten die Grössen

$$z = J(S - S_0),\quad y = C[log\,(U - U_i^{(0)}) - log\,C],\ x = R\,log\,v$$

darstellen. Die Ebene geht durch den Coordinatenursprung, die Cosinus ihrer Stellungswinkel sind mit Bezug auf die

$$x,\ y,\ z\text{-Axe},\quad \frac{1}{\sqrt{3}},\quad \frac{1}{\sqrt{3}},\quad -\frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Die Normale der Ebene, gezogen nach dem Coordinatenursprunge, schliesst also mit den positiven Axen x und y den Winkel $54^0\,44'$ und den gleichen Winkel mit der negativen z-Axe, so dass die Ebene den Raumwinkel x, y-, x, $-z$- und y, $-z$-Ebenen abschneidet.

Ganz Analoges gilt von den Flächen p, S, U; S, ϑ, v; S, ϑ, p; S, p, v. Sie alle sind Ebenen, wenn man, abgesehen von S, von den anderen Grössen die Logarithmen zu Variabeln wählt. Hierauf hat Gibbs hingewiesen.

Die Flächen, in denen die thermodynamischen Potentiale vertreten sind, lassen sich als Ebenen nur darstellen, wenn man ausser den Logarithmen der anderen Variabeln als dritte Variabele immer $\frac{F}{\vartheta}$ nimmt. Nur wenn man S und ϑ oder S und U als die anderen Variabeln hat, ist die Darstellung durch diese Variabeln selbst gegeben, es ist dann nämlich

$$F = C\vartheta - J\vartheta S + U_i^{(0)}$$

bezw.

$$F = U + U_i^{(0)} - \frac{J}{C}(U - U_i^{(0)})\,S,$$

woraus erhellt, dass die Flächen solche zweiten Grades sind.

Nehmen wir in der ersten Fläche, was keinen Unterschied bildet, statt S als Variabele $C - JS = \psi$ und statt F die Grösse $F' = F - U_i^{(0)}$, so wird

$$F' = \vartheta\psi.$$

Das ist dieselbe Fläche wie die Zustandsfläche, nämlich ein hyperbolisch-parabolischer Kegel, der durch die Axen ϑ und ψ und durch den Coordinatenursprung geht, Ebenen $\# \vartheta\psi$ in gleichseitigen Hyperbeln, Ebenen $\# F\vartheta$ oder $F\psi$ in geraden Linien schneidet.

Das Gleiche gilt von der zweiten Fläche

$$C(F - 2U_i^{(0)}) = (U - U_i^{(0)})(C - JS) = (U - U_i^{(0)})\psi.$$

Ideale Gase besitzen also drei thermodynamische Flächen, welche völlig gleich sind, nämlich die Flächen

$$R\vartheta,\ p,\ v;\ F - U_i^{(0)},\ \vartheta,\ C - JS;\ C(F - 2U_i^{(0)}),\ (U - U_i^{(0)})(C - JS).$$

Eine vertritt völlig die andere, wenn nur die Coordinaten umgedeutet werden. Letzteres gilt übrigens auch von den anderen thermodynamischen Flächen, wenn statt der Variabeln deren Logarithmen eingeführt werden, es handelt sich dann um Ebenen.

Ueberhaupt kann man bei idealen Gasen die Variabeln immer so wählen, dass die thermodynamischen Flächen Ebenen oder hyperbolisch-parabolische Kegel sind.

Auch von den thermodynamischen Curven wollen wir einige betrachten. Nehmen wir zunächst ein p, v-Blatt. Die isothermischen Curven sind alle

$$R\vartheta = pv$$

gleichseitige Hyperbeln, deren jede einem bestimmten Werth der Temperatur entspricht, sie unterscheiden sich in keiner Weise von den S. 185 behandelten, bilden vielmehr die Projection dieser auf die p, v-Ebene.

Genau ebenso gestaltet sind auf dem gleichen Blatte die isenergischen (isodynamischen) Curven

$$\frac{R}{C}(U - U_i^{(0)}) = pv,$$

jede gilt für einen Werth der Energie. Wie dort die Brennpunkte der Hyperbeln der Temperatur proportional, so rücken sie hier der Energie proportional vom Coordinatenursprung fort.

Das gilt auch von den Niveaulinien auf einem ϑ, S- und U, S-Blatt.

Auf einem $U\vartheta$-Blatt giebt es nur eine einzige Curve, nämlich die durch den Coordinatenursprung gehende Gerade

$$U - U_i^{(0)} = C\vartheta.$$

Alle anderen Curven kann man durch gerade Linien darstellen, wenn man die Variabeln geeignet wählt, so z. B. die isentropischen

auf den Blättern $\log p$, $\log v$; oder $\log p$, $\log \vartheta$; oder $\log v$, $\log \vartheta$. die isenergischen auf dem Blatte F, $C - JS$, die isothermischen auf dem gleichen Blatte, die isopiestischen auf den Blättern ϑ, v; S, $\log \vartheta$; S, $\log v$; $U - U_i^{(0)}$ v; F, $\log \vartheta$; F, $\log v$ und entsprechend die isometrischen.

Gerade Linien und gleichseitige Hyperbeln reichen bei idealen Gasen zu allen Darstellungen aus, wie im Raume Ebenen und die hyperbolisch-parabolischen Kegel.

34. Thermodynamische Gleichungen der Gase; adiabatische, isothermische und andere Vorgänge.

Indem wir von den Gleichungen 71) in Abschnitt 16 und von denen 9), 10) und 15), 16) des Abschnittes 29 Gebrauch machen, haben wir als allgemeine thermodynamische Gleichungen idealer Gase

$$J\,dQ = C\,d\vartheta + R\vartheta\,\frac{dv}{v},$$

1)
$$J\,dQ = (C + R)\,d\vartheta - R\vartheta\,\frac{dp}{p},$$

$$J\,dQ = \frac{C}{R}\,v\,dp + \frac{C + R}{R}\,p\,dv.$$

C und R sind Constanten. Die Factoren von $d\vartheta$ sind immer Constanten, die von dp und dv dagegen Variabele.

Benutzen wir die in Abschnitt 19 gegebenen Formen der thermodynamischen Gleichungen und wenden erst als Variabeln-Paar v, S an, so giebt zunächst die Gleichung 83) für ideale Gase wegen $U - U_i^{(0)} = C\vartheta$

$$\frac{J(U - U_i^{(0)})}{C} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v \text{ oder } \frac{J}{C} = \left(\frac{\partial \log (U - U_i^{(0)})}{\partial S}\right)_v,$$

also

2) $$\log (U - U_i^{(0)}) = \frac{J}{C}\,S + A,\quad U - U_i^{(0)} = e^{A}\,e^{\frac{J}{C}S} = (A)\,e^{\frac{J}{C}S},$$

woselbst (A) nur von v abhängen könnte. Demnach ist zufolge 84) bis 86)

$$p = -\frac{\partial (A)}{\partial v}\,e^{\frac{J}{C}S}$$

3)
$$dW = -\frac{\partial (A)}{\partial v}\,e^{\frac{J}{C}S}\,dv,$$

$$dQ = \frac{J}{C}\left((A)\,e^{\frac{J}{C}S}\right)dS,$$

$$\vartheta = \frac{1}{C}\left((A)\, e^{\frac{J}{C}S}\right),$$

4)

$$F = (A)\, e^{\frac{J}{C}S}\left(1 - \frac{J}{C}S\right) + U_i^{(0)}.$$

Alle Grössen sind also ausgedrückt durch die eine Function (A) von v und die Entropie S. Uebrigens ist die Function (A) leicht anzugeben. Ersetzen wir in der Gleichung für $S_{v,\vartheta}$ unter 43) in Abschnitt 30 das ϑ durch $\frac{U - U_i^{(0)}}{C}$, so folgt

$5_1)$ $$J(S - S_0) + C \log C = \log[(U - U_i^{(0)})^C v^R],$$

also

$5_2)$ $$U - U_i^{(0)} = C e^{-\frac{J}{C}S_0 + \frac{J}{C}S} v^{-\frac{R}{C}},$$

so dass

4) $$(A) = C e^{-\frac{J}{C}S_0} v^{-\frac{R}{C}}$$

und namentlich auch

$$p = R e^{-\frac{J}{C}S_0} v^{-\frac{R+C}{C}} e^{\frac{J}{C}S},$$

6)

$$\vartheta = e^{-\frac{J}{C}S_0} e^{\frac{J}{C}S} v^{-\frac{R}{C}}$$

wird.

Wenn zufolge 50) und 51) in Abschnitt 30 das $R = \frac{2}{3}C$ sein sollte, was bei einatomigen Gasen aus der kinetischen Gastheorie zu schliessen wäre, so fände sich

$$(A) = C e^{-\frac{J}{C}S_0} v^{-\frac{2}{3}}, \quad U - U_i^{(0)} = C e^{-\frac{J}{C}S_0} v^{-\frac{2}{3}} e^{\frac{J}{C}S}.$$

Da $\frac{J}{C}$ positiv ist, so wachsen Energie und Entropie zugleich; ferner wächst die Energie mit abnehmendem Volumen, d. h. mit wachsender Dichte, das Gleiche findet also auch für die Entropie statt, ebenso wachsen Energie und Entropie mit wachsender Temperatur und mit wachsendem Drucke.

Die Gleichungen 3) bis 5) vertreten vollständig Zustandsgleichung und thermodynamische Gleichungen für ideale Gase, dabei spielt die Gleichung $5_1)$ oder $5_2)$ zwischen U, v, S die Rolle einer Zustandsgleichung.

Wie schön sich Gleichungen der angegebenen Art verwenden lassen, wird an den folgenden an sich für Gase wichtigen Beispielen hervortreten.

Adiabatische Aenderungen des Zustandes eines Gases. Für solche Aenderungen ist

$$dQ = dS = 0, \quad S = Const,$$

sie sind also auch isentropisch. Die Gleichung unter 5_3) zeigt, dass dann U nur von v abhängt, den Gleichungen 3) zufolge hängen gleicher Weise auch alle anderen Grössen nur von v ab. · Bezeichnen wir die Werthe dieser Grössen am Beginn des Vorganges durch Anfügung des Index 1, am Ende durch Anfügung des Index 2, so haben wir hiernach, da

$$e^{\frac{J}{C}S_1} = e^{\frac{J}{C}S_2}$$

ist, gemäss 6) sofort

7)
$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{R+C}{C}},$$
$$\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{R}{C}} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{R+C}},$$

woraus noch folgt

8)
$$\frac{v_1\,\vartheta_2}{v_2\,\vartheta_1} = \frac{p_2}{p_1},$$

was aber nach der Gay-Lussac'schen Gleichung selbstverständlich ist.

Das sind Zustandsgleichungen, die neben der gewöhnlichen Zustandsgleichung noch besonders für adiabatische Uebergänge aus einem Zustande in den anderen bestehen. Ihnen zufolge ist die Aenderung jeder Grösse p oder v oder ϑ nur von der Aenderung einer der anderen abhängig. Da wir allgemein haben

$$C = Jc_v, \quad R + C = Jc_p,$$

so ist hiernach, indem das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen

9)
$$\frac{c_p}{c_v} = k$$

gesetzt wird,

10)
$$k = -\frac{log\,p_2 - log\,p_1}{log\,v_2 - log\,v_1},$$
$$k = +\frac{log\,\vartheta_1 - log\,\vartheta_2}{log\,v_2 - log\,v_1} + 1$$

und

$$\frac{1}{k} = 1 - \frac{log\,\vartheta_2 - log\,\vartheta_1}{log\,p_2 - log\,p_1}.$$

Wir werden später sehen, von welcher Wichtigkeit diese Gleichungen für experimentelle Bestimmung der specifischen Wärmen sind.

Die Arbeit während des adiabatischen Processes ist

$$W = -\int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial (A)}{\partial v}\, e^{\frac{J}{C} S}\, dv = -\, e^{\frac{J}{C} S}\, [(A)_{v_2} - (A)_{v_1}],$$

also

$$11_1) \quad W = C e^{-\frac{J}{C} S_0} e^{\frac{J}{C} S} (v_1^{-\frac{R}{C}} - v_2^{-\frac{R}{C}}),$$

$$= \frac{C}{R} p_1 (v_1^{-\frac{R}{C}} - v_2^{-\frac{R}{C}})\, v_1^{+\frac{R+C}{C}},$$

$$= \frac{C}{R} p_2 (v_1^{-\frac{R}{C}} - v_2^{-\frac{R}{C}})\, v_2^{+\frac{R+C}{C}}$$

oder auch

$$11_2) \quad W = C \vartheta_1 (v_1^{-\frac{R}{C}} - v_2^{-\frac{R}{C}})\, v_1^{+\frac{R}{C}},$$

$$= C \vartheta_2 (v_1^{-\frac{R}{C}} - v_2^{-\frac{R}{C}})\, v_2^{+\frac{R}{C}}.$$

Zufolge der zweiten Gleichung unter 7) giebt 11_2) auch

$$11_3) \quad W = C(\vartheta_1 - \vartheta_2).$$

Das ist eine nach dem Princip der Erhaltung der Energie selbstverständliche Gleichung, denn wenn eben Wärme von aussen nicht zugeführt wird, muss die ganze vom Gase durch Ausdehnung geleistete äussere Arbeit auf Kosten seiner eigenen Wärme geschehen und $C(\vartheta_1 - \vartheta_2)$ stellt diesen Verlust an fühlbarer Wärme fest. $\vartheta_1 - \vartheta_2$ ist die Abkühlung, die das Gas erfährt (Erwärmung, wenn der Process in einer Zusammendrückung besteht). Uebrigens geschieht die Arbeitsleistung unter stetig sich änderndem Drucke, wofür die erste Gleichung unter 6) entscheidend ist, wie überhaupt in jedem adiabatischen Processe sich stets alle drei Grössen p, v, ϑ ändern müssen (s. S. 93). Zu der Beziehung unter 11) kommt man einfacher durch unmittelbare Integration der ersten Gleichung unter 1), da $dQ = 0$ sein sollte und $\frac{R\vartheta}{v}\, dv = p\, dv = dW$ ist.

Bezeichnen wir mit (dp), (dv), $(d\vartheta)$ Aenderungen von p, v, ϑ im adiabatischen Processe, so haben wir die Beziehungen

$$(d\vartheta) = -\frac{R}{C}\, \vartheta v^{-1} (dv),$$

$$12) \quad (dp) = -\frac{R+C}{C}\, p v^{-1} (dv),$$

$$(d\vartheta) = \frac{R}{R+C}\, \vartheta p^{-1} (dp).$$

Die adiabatische Volumenänderung, bezogen auf Volumeneinheit, ist gleich dem $-\frac{C}{R}$fachen der adiabatischen Temperaturänderung, bezogen auf Temperatureinheit. Die adiabatische Spannungsänderung, bezogen auf Druckeinheit, ist gleich dem $\frac{R+C}{R}$fachen (gleich dem $\frac{k}{k-1}$fachen) der adiabatischen Temperaturänderung, bezogen auf Temperatureinheit. Die adiabatische Compression, bezogen auf Volumeneinheit, ist gleich dem $\frac{C}{R+C}$fachen (gleich dem $\frac{1}{k}$fachen) der adiabatischen Spannungsänderung, bezogen auf Druckeinheit.

Vergleicht man dieses mit den Folgerungen zu den Gleichungen unter 6) des Abschnittes 28, so sieht man, wie anders sich diese adiabatischen Aenderungen von Volumen und Temperatur zu einander verhalten wie die dort behandelten, eines jedoch bleibt auch hier in Kraft:

Die Verhältnisse dieser adiabatischen Aenderungen sind für alle Gase gleicher Atomzahl die nämlichen [1]).

In der That haben die Grössen

$$\frac{C}{R}, \quad \frac{R+C}{R}, \quad \frac{C}{R+C}$$

für alle solche Gase gleiche Werthe. Die Formeln unter 12) können dazu dienen, diese Grössen zu bestimmen. Ich erinnere jedoch an die Gleichungen unter 3') bis 5') in Abschnitt 18. Demnach ist beispielsweise

$$c_v\,(d\vartheta) = -\,c_\vartheta\,(dv),$$

also wegen des bekannten Werthes von $c_\vartheta = \frac{p}{J}$

$$13) \qquad c_v = -\,\frac{p}{J}\,\frac{(dv)}{(d\vartheta)}.$$

Ebenso

$$14) \qquad c_p = +\,\frac{v}{J}\,\frac{(dp)}{(d\vartheta)},$$

somit auch

$$15) \qquad \frac{c_p}{c_v} = k = -\,\frac{v}{p}\,\frac{(dp)}{(dv)},$$

was mit der Gleichung 10) zusammenzuhalten wäre.

Für die anderen beiden Wärmen bekommt man

[1]) Doch sind Ausnahmen von dieser Regel vorhanden.

$$\gamma_v = -\frac{\vartheta}{J}\frac{(d\,v)}{(d\,\vartheta)},$$

16)

$$\gamma_p = +\frac{\vartheta}{J}\frac{(d\,p)}{(d\,\vartheta)},$$

was mit den Gleichungen 9) und 10) in Abschnitt 18 übereinstimmt.

Für die innere Energie haben wir

17) $$\frac{U_2 - U_i^{(0)}}{U_1 - U_i^{(0)}} = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{R}{C}} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{R+C}}.$$

Die Aenderung der inneren Energie ist natürlich

18) $$U_2 - U_1 = C(\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Die Aenderung der freien Energie wird

19) $$\begin{aligned} F_2 - F_1 &= U_2 - U_1 - JS(\vartheta_2 - \vartheta_1), \\ &= (U_2 - U_1)\left(1 - \frac{JS}{C}\right), \\ &= (\vartheta_2 - \vartheta_1)\,(C - JS). \end{aligned}$$

Setzt man übrigens für C den Werth Jc_v und für $C + R$ den Jc_p, so ist auch

20) $$F_2 - F_1 = J(\vartheta_2 - \vartheta_1)(c_v - S),$$

21) $$\Phi_2 - \Phi_1 = J(\vartheta_2 - \vartheta_1)(c_p - S).$$

Während die Aenderung der Energie nur von der Temperaturänderung abhängt, ist die Aenderung der thermodynamischen Potentiale auch durch den augenblicklichen Entropieinhalt des Gases bestimmt.

Für sehr kleine adiabatische Aenderungen hat man

$$(d\,U) = C(d\,\vartheta),$$

22_1) $$(d\,F) = J(c_v - S)(d\,\vartheta),$$

$$(d\,\Phi) = J(c_p - S)(d\,\vartheta),$$

woraus noch folgt

22_2) $$\frac{(d\,(\Phi - F))}{J(d\,\vartheta)} = c_p - c_v,$$

oder

22_3) $$c_p - c_v = \left(\frac{\partial\,(p\,v)}{J\,\partial\,\vartheta}\right)_S.$$

Es ist schade, dass adiabatische Experimente so sehr schwer mit einiger Sicherheit auszuführen sind, sonst würden sie vorzüglich geeignet sein, uns mit allen wünschenswerthen thermodynamischen Daten zu versehen.

Zweitens handele es sich um isenergische (isodynamische) Vorgänge. Wir haben dann

$$d\,U = 0, \qquad U = Const.$$

Da $U - U_i^{(0)} = C\vartheta$ ist, so ist hiernach auch

23) $$d\vartheta = 0, \quad \vartheta = Const.$$

Bei idealen Gasen sind isenergische Vorgänge stets auch isothermisch.

Im Allgemeinen müssen, wie S. 94 bemerkt ist, bei allen isenergischen Vorgängen Temperatur, Druck und Volumen sich ändern. Die idealen Gase bilden den dort erwähnten Ausnahmefall, da für sie U nur Function von ϑ ist.

Hiernach haben wir für solche Vorgänge

24_1) $$pv = Const = R\vartheta_0$$

oder

24_2) $$p_2 v_2 = p_1 v_1,$$

indem mit ϑ_0 die während des Vorganges herrschende Temperatur bezeichnet wird, und es ist

25) $$JdQ = pdv = dW,$$

die ganze zugeführte Wärme wird zur Arbeitsleistung verwandt. Zugleich ergiebt diese Arbeit

26) $$W = \int dW = \int pdv = \int R\vartheta_0 \frac{dv}{v} = R\vartheta_0 (\log v_2 - \log v_1),$$

somit die zugeführte Wärme

27) $$Q = \frac{R\vartheta_0}{J} (\log v_2 - \log v_1).$$

Aus der für diesen Fall geltenden Gleichung

$$J\vartheta_0 dS = pdv$$

findet man weiter

28) $$J(S_2 - S_1) = R(\log v_2 - \log v_1) = R(\log p_1 - \log p_2).$$

Die Vergleichung mit 26) lehrt, dass

29) $$S_2 - S_1 = \frac{W}{J\vartheta_0} = \frac{Q}{\vartheta_0}$$

ist. Die Entropieänderung, mechanisch gemessen, ist gleich der im isothermischen Processe geleisteten Arbeit, dividirt durch die absolute Temperatur während der Arbeitsleistung, thermisch gemessen gleich der während des Processes bei constanter Temperatur zugeführten Wärme, dividirt durch diese Temperatur.

Diese Gleichung gestattet, unmittelbar Entropieänderungen durch isenergische Processe zu ermitteln. Bezeichnen wir isenergische (in diesem Falle isothermische) Aenderungen durch Einschliessen der Symbole in eckige Klammern, so wird

30)
$$[dS] = \frac{1}{J\vartheta_0}[dW] = \frac{[dQ]}{\vartheta_0} = R\frac{[dv]}{v} = -R\frac{[dp]}{p}$$
$$[dp] = -\frac{R\vartheta_0}{v^2}[dv] = -\frac{p}{v}[dv].$$

Die letzte Gleichung besagt das Nämliche wie die unter 6) in Abschnitt 29 angegebene Gleichung für $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta$, was ja auch sein muss, da es sich in beiden Fällen um isothermische Aenderungen handelt.

Für die thermodynamischen Potentiale haben wir

$31_1)$ $F_2 - F_1 = -J\vartheta_0(S_2 - S_1) = -JQ = \Phi_2 - \Phi_1,$

also auch

$31_2)$ $[dF] = -[dW] = -[JdQ] = [d\Phi].$

Die Aenderung der thermodynamischen Potentiale ist nur abhängig von der isothermischen Arbeit, unabhängig von dem Zustande des Körpers und für alle Gase gleich der zugeführten Arbeit oder entzogenen Wärme.

Wir können übliche Bezeichnungsweisen benutzend auch schreiben

$32_1)$ $$\left(\frac{\partial F}{\partial W}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial W}\right)_\vartheta = -1$$

und überhaupt

$32_2)$ $$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_\vartheta = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_\vartheta = -\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)_\vartheta,$$

wo x irgend eine der Variabeln ist.

Da für ideale Gase ist

$$F = \vartheta\left[c_v - J\left(S_0 + \frac{1}{J}log\,\vartheta^C v^R\right)\right],$$
$$\Phi = \vartheta\left[c_p - J\left(S_0 + \frac{1}{J}log\,\vartheta^C v^R\right)\right],$$

so kann man mit Hülfe der Gleichung unter 26), indem man für x z. B. v oder p setzt, alle voraufgehenden Gleichungen ableiten. Dieses und in welchem Verhältnisse das zu der Theorie im Eingange des Abschnittes 17 steht, zu ermitteln, darf ich dem Leser überlassen.

Die wissenswerthen specifischen und anderen Wärmen zu bestimmen, sind isenergische Experimente bei idealen Gasen nicht geeignet, weil sie zugleich isothermisch sind, worüber das S. 105 Gesagte zu vergleichen ist.

Der dritte Fall sei

$$dW = 0.$$

Der Vorgang sei also ein anergischer, den Unterfall, dass zugleich $p = 0$ ist, also der Vorgang auch apiestisch ist, müssen wir hier aus-

schliessen, weil dann entweder auch $\vartheta = 0$ sein müsste oder v unbestimmt wäre, was alles physikalisch keinen Werth hat. Also ist

33) $$dv = 0, \quad v = Const,$$

somit der Vorgang zugleich isometrisch. Wir haben dann

34_1) $$\frac{p}{\vartheta} = Const = \frac{R}{v_0}, \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2},$$

34_2) $$\frac{dp}{d\vartheta} = \frac{R}{v_0},$$

wenn v_0 das Volumen während des Vorganges ist.

Ist für ein zweites Gas p und ϑ ebenso gross, so muss das Anfangsvolumen v_0' der Gleichung entsprechen

$$\frac{R'}{v_0'} = \frac{R}{v_0};$$

also

35) $$\frac{v_0'}{v_0} = \frac{m}{m'}.$$

Die Volumina stehen alsdann im umgekehrten Verhältnisse der Molekulargewichte.

Ausserdem folgt:

Alle Gase, die von gleichem Drucke und gleicher Temperatur ausgehen und bei gleicher Temperatur enden, erfahren bei isometrischen Vorgängen gleiche Spannungsänderung.

Die in einem isometrischen Processe zugeführte Wärme geht ganz in fühlbare über und ist

36) $$Q = c_v(\vartheta_2 - \vartheta_1)$$

oder auch gleich der Energievermehrung

37) $$JQ = (U_2 - U_1).$$

Die folgenden Gleichungen ergeben

38) $$J(S_2 - S_1) = C(log\,\vartheta_2 - log\,\vartheta_1) = C(log\,p_2 - log\,p_1),$$

39) $$\frac{F_2}{\vartheta_2} - \frac{F_1}{\vartheta_1} = \frac{\Phi_2}{\vartheta_2} - \frac{\Phi_1}{\vartheta_1} = C(log\,\vartheta_2 - log\,\vartheta_1) = S_2 - S_1.$$

Für sehr kleine isometrische Aenderungen wird, indem Winkelklammern diese Aenderungen symbolisiren,

40) $$J\langle dS\rangle = C\frac{\langle d\vartheta\rangle}{\vartheta},$$

41) $$\left\langle d\left(\frac{F}{\vartheta}\right)\right\rangle = \left\langle d\left(\frac{\Phi}{\vartheta}\right)\right\rangle = C\frac{\langle d\vartheta\rangle}{\vartheta} = J\langle dS\rangle.$$

Viertens für isopiestische Vorgänge ist

42) $$dp = 0, \quad p = Const = p_0,$$

43_1) $$\frac{v}{\vartheta} = \frac{R}{p_0} = Const, \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2},$$

43_2) $$\frac{dv}{d\vartheta} = \frac{R}{p_0}.$$

Wir schliessen wieder:

Gehen Gase von gleichem Volumen und gleicher Temperatur aus, so stehen ihre Anfangsdrucke im umgekehrten Verhältnisse der Molekulargewichte

44) $$\frac{p_0'}{p_0} = \frac{m}{m'};$$

enden sie bei gleicher Temperatur, so ist die Volumenzunahme bei allen gleich.

Die Arbeit ist

45) $$W = p_0 (v_2 - v_1),$$

also gleich dem Drucke multiplicirt mit der Volumenänderung. Endlich ist

46) $$Q = c_p (\vartheta_2 - \vartheta_1) = \frac{R}{p_0} c_p (v_2 - v_1),$$

eine Gleichung, sehr geeignet zur experimentellen Ermittelung von c_p, da es nicht schwer ist, Drucke gut constant zu halten und Volumina oder Temperaturen zu messen. Die folgenden Gleichungen darf ich ohne Commentar geben. Es ist

$$U_2 - U_1 = C(\vartheta_2 - \vartheta_1) = J c_v (\vartheta_2 - \vartheta_1),$$

$$J(S_2 - S_1) = (C + R)(\log v_2 - \log v_1) = (C + R)(\log \vartheta_2 - \log \vartheta_1)$$

$$= J c_p \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1},$$

$$\frac{F_2}{\vartheta_2} - \frac{F_1}{\vartheta_1} = \frac{\Phi_2}{\vartheta_2} - \frac{\Phi_1}{\vartheta_1} = c_p \log \frac{v_2}{v_1} = c_p \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = S_2 - S_1.$$

Wenn wir ein Gas von denselben Werthen für p, v, ϑ aus einmal einen isopiestischen, dann einen isometrischen Vorgang durchmachen lassen und beide Male bei derselben Temperatur enden, so haben wir

$$v - v_0 = \frac{R}{p_0} (\vartheta - \vartheta_0),$$

$$p - p_0 = \frac{R}{v_0} (\vartheta - \vartheta_0),$$

also

$$\frac{v - v_0}{v_0} = \frac{p - p_0}{p_0}.$$

Die Volumenänderung eines idealen Gases im Verhältnisse zur Volumeneinheit unter constantem Drucke

ist bei gleicher Temperaturdifferenz gleich der Druckänderung im Verhältnisse zur Druckeinheit bei constantem Volumen.

Oder, da hiernach Missverständnisse ausgeschlossen sein dürften:

Bei allen idealen Gasen sind Ausdehnungscoëfficient und Spannungscoëfficient einander gleich und alle idealen Gase haben dieselben Ausdehnungscoëfficienten und Spannungscoëfficienten.

35. Diffusion der Gase.

Gase, die nicht von einander durch Wände abgeschlossen sind, können, wie die Erfahrung lehrt, selbst dann nicht neben einander getrennt bestehen, wenn sie im Uebrigen völlig gleichen Druck und gleiche Temperatur haben; sie bewegen sich vielmehr in einander, bis sie ein homogenes Gemisch bilden. Dabei ändern sich ihre Eigendrucke und Eigendichten und gehen in die Drucke und Dichten über, welche dem Raume entsprechen, den das Gemisch einnimmt. Immer aber bleibt, wie gleichfalls die Erfahrung erwiesen, der Gesammtdruck, den die Gase zusammen ausüben, der nämliche und ebenso bleibt die Temperatur ungeändert. Man bezeichnet diesen Vorgang als die Diffusion der Gase. Er ist ein isopiestisch-isothermischer für das Gesammtgemisch.

Sind in irgend einem Stadium des Vorganges die Partialdrucke der Gase $p_1, p_2, \ldots, p_i$, die Molekelzahlen in der Volumeneinheit $n_1, n_2, \ldots, n_i$, so bleibt, wie sich auch die p_a und n_a ändern mögen:

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_i,$$
$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_i$$

und ebenso ϑ stets ungeändert.

Im Beginne des Vorganges seien alle Gase von einander getrennt und mögen unter gleichem Drucke p stehen und gleiche Temperatur haben. Dann ist die Entropie eines der Gase, dessen Masse M_a, dessen Gesammtmolekelzahl N_a ist, nach Gleichung 23_2) in Abschnitt 31

$$(M_a S^{(a)}), = N_a\left(k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\overline{R}}{m_a}\right),$$

also die aller zusammen

$$1) \quad (MS), = \sum_{a=1}^{a=i} N_a\left(k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\overline{R}}{m_a}\right).$$

Während irgend eines Stadiums der Diffusion aber haben wir für die Gesammtentropie, weil die Drucke der einzelnen Gase sich erniedern, nach 23_3) in Abschnitt 31

$$2) \quad (MS)' = \sum_{a=1}^{a=i} N_a \left(k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\overline{R}}{m_a} - \frac{\overline{R}}{J} \log c_a \right),$$

woselbst

$$c_a = \frac{n_a}{n}$$

ist. Also ergiebt sich

$$3_1) \quad (MS)' - M(S), = - \frac{\overline{R}}{J} \sum_{a=1}^{a=i} N_a \log c_a.$$

Nun sind alle c_a echte Brüche, also sind ihre Logarithmen sämmtlich negativ, somit wird

$$4) \quad (MS)' > (MS),$$

das heisst:

Bei Diffusionsvorgängen wächst die Entropie des Gemisches ständig, bis die Diffusion beendet ist.

Das war zu erwarten, denn Zustände, deren Entropie kleiner ist als sie sein könnte, können sich nur durch Zwang halten, lässt man der Natur freien Lauf, so wandeln sie so lange, bis die Entropie ein Maximum erreicht hat. Wir haben hier eine vollständige Bestätigung des Princips vom Maximum der Entropie.

Wenn die Diffusion beendet ist, haben wir für die ganze Aenderung der Entropie wie oben

$$5_1) \quad \Delta(MS) = - \frac{\overline{R}}{J} \sum_{a=1}^{a=i} N_a \log c_a.$$

Ist das Volumen des Gasgemisches V, so ist (Seite 198)

$$N_a = V n_a = \frac{M_a}{m_a},$$

somit

$$5_2) \quad \Delta(MS) = - \frac{\overline{R}}{J} \sum_{a=1}^{a=i} \frac{M_a}{m_a} \log c_a.$$

Die Entropieänderung steht also im verkehrten Verhältnisse zu den Molekulargewichten unter sonst gleichen Umständen; bei gleichen Massen der Componenten ist sie um so grösser, je kleiner diese Molekulargewichte, je weniger dicht die Gase sind.

Hält man sich an die Darstellung 5_1), so ist die Entropieänderung nur eine Function der Molekelzahlen und bei gegebenen Molekelzahlen unabhängig von der Natur der Gase.

Als beendet ist die Diffusion erst dann zu betrachten, wenn überall gleicher Gesammtdruck und gleiche Durchschnittsdichte herrscht, sonst

hat die Entropie ihr Maximum noch nicht erreicht. Uebrigens ist der Vorgang der Diffusion selbst ein äusserst langsamer.

Da ein Gasgemisch eine grössere Entropie besitzt als seine einzelnen Componenten unter gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur in getrenntem Zustande, so ist der Vorgang der Diffusion nicht umkehrbar.

Wir berechnen noch die Arbeit, welche bei der Diffusion durch die Ausdehnung, welche alle Gase dabei nothwendig erfahren, von diesen Gasen insgesammt geleistet wird.

So lange die Gase getrennt sind, ist das Volumen V_a jedes derselben gegeben durch

$$V_a = \frac{M_a R_a \vartheta}{p}.$$

Am Ende ist dieses Volumen

$$V = \frac{M_a R_a \vartheta}{p_a}.$$

Die Arbeit geschieht unter steter Aenderung des Druckes und des Volumens, also ist sie für jedes Gas

$$W_a = p \frac{M_a R_a \vartheta}{p} - p_a V.$$

Für alle Gase zusammen beträgt sie hiernach

$$W = \vartheta \sum_{a=1}^{a=i} M_a R_a - V \sum p_a.$$

Dieses ist aber gleich Null, weil $\Sigma p_a = p$, $pV = MR\vartheta$ und $MR = \Sigma M_a R_a$ ist (Seite 198). Aeussere Arbeit wird überhaupt nicht geleistet, folglich ist die Aenderung aller Energieen zusammen Null, also muss auch die Wärmeänderung Null sein; das heisst:

Diffusionsvorgänge sind adiabatisch, Wärme wird weder aufgenommen noch abgegeben. Dass sie nicht auch isentropisch sind, liegt daran, dass sie sich, wie bemerkt, nicht umkehren lassen, denn nur umkehrbare adiabatische Processe sind auch isentropisch.

Den eigentlichen Vorgang bei der Diffusion der Gase werden wir später kennen lernen.

36. Chemische Umsetzungen in Gasen.

Wir gehen zu einer anderen Erscheinung über, welche bei Gasen (und überhaupt bei Körpern) beobachtet wird, zu ihrer selbstthätigen chemischen Umsetzung, welche mit Zersetzungen und Bindungen verbunden sein kann. Diese Umsetzung der Molekeln findet, wie wir annehmen müssen, unter allen Umständen statt, sie steigert

sich jedoch mit wachsender Temperatur. Werden die Umsetzungsproducte am Entweichen verhindert, so stellt sich bei jeder Temperatur zuletzt ein Gleichgewicht in der Weise her, dass die Zersetzungen und Bindungen entweder ganz aufhören oder einander compensiren, so dass jene diesen gleich kommen. Jeder Temperatur und jedem Drucke entspricht hiernach ein bestimmter Grad der Umsetzung, der sich nicht ändert, wenn nicht die Temperatur geändert wird oder wenn nicht in irgend einer Weise für Fortschaffung der dissociirten Theile gesorgt wird.

Nicht immer sind im Ergebnisse Zersetzungsproducte zugleich mit Bindungsproducten vorhanden. Oft gehen entweder nur Zersetzungen oder nur Bindungen vor sich, wenigstens dem Anschein nach. So beispielsweise, wenn Untersalpetersäuregas sich selbst überlassen ist, findet eine Zersetzung statt. Das Gas zersetzt sich in NO_2 und NO_2. Bereits bei 27° C. ist unter gewöhnlichem Drucke ein Fünftel der Molekeln zersetzt; bei etwa 58° C. ist es schon die Hälfte, bei 150° C. giebt es kaum noch unzersetzte Molekeln. Aehnlich verhält sich die Salpetersäure, bei 90° C. sind etwa 10 Procent zersetzt, bei 190° C. ist es die Hälfte, bei 300° C. etwa sind alle Molekeln zersetzt.

Dass ein Gas bei bestimmter Temperatur, wenn es absolut isolirt ist, chemisch in ein gewisses Gleichgewicht kommt, erhellt besonders aus der Thatsache, dass seine Dichte sich dann nicht ändert, indessen ist dieses Kriterium nicht immer maassgebend.

Die Theorie der chemischen Umsetzungen ist nicht ganz leicht. Kinetisch wird die Umsetzung dadurch erklärt, dass auch die Atome in den Molekeln eigene Bewegungen haben, welche sich mit der Temperatur steigern. Werden diese Bewegungen zu stark, so überwinden sie die chemische Affinität und die Atome oder Atomcomplexe fliegen aus den Molekeln heraus, die Molekel zerfällt. Das kann in einzelnen Molekeln auch dann der Fall sein, wenn durch die Zusammenstösse zu starke Erschütterungen der Atome in der Molekel entstehen. Also Erschütterungen bei den Molekularstössen und durch Wärmezufuhr gesteigerte Bewegung der Atome sind die Ursachen für Zersetzung. Gerathen andererseits mit geringer Geschwindigkeit (in Gasen sollen ja alle möglichen Geschwindigkeiten vertreten sein) begabte Atomcomplexe an einander, so kann die chemische Affinität überwiegen und die Complexe bleiben bei einander, sie bilden eine Molekel, oder den Theil einer solchen, dadurch entstehen die chemischen Bindungen. Nach dieser Theorie giebt es eigentlich chemisch keine bestimmt definirte Gase (und auch keine Flüssigkeiten, wie hinzugefügt werden kann), sondern wie man nur von einer mittleren Geschwindigkeit der Molekeln sprechen kann, so darf man auch nur von einer mittleren chemischen Zusammensetzung derselben reden. Doch wie jene mittlere Geschwindigkeit bereits in für uns kaum wahrnehmbaren Theilen eines Gases herrscht, so auch die mittlere chemische Zusammensetzung. Je

weiter die Umsetzung fortschreitet, desto mehr ändert sich diese mittlere chemische Zusammensetzung.

Hier haben wir es mit der Thermodynamik der chemischen Umsetzungen zu thun.

Wir betrachten wieder nicht den Vorgang selbst, sondern, welche Bedingungen zu erfüllen sind, damit, nachdem derselbe gewaltet hat, Gleichgewicht wieder eintritt. Da bei der chemischen Umsetzung es sich um Aenderungen in den Molekeln handelt, denken wir uns den Zustand eines Gasgemisches dadurch virtuell variirt, dass die Molekelzahl eine Aenderung erfährt, Druck und Temperatur aber constant bleiben. Die Gleichgewichtsgleichung ist dann nach 38′) in Abschnitt 18

1) $$\delta \Phi = 0, \quad \delta p = \delta \vartheta = 0.$$

Es ist aber Φ (hier $M\Phi$) nach Gleichung 26) in Abschnitt 31 gleich

$$2_1) \quad M\Phi = J\vartheta \sum N_a \left[k_v^{(a)} (1 - \log \vartheta) - \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} - m_a S_0^{(a)} - \frac{\overline{R}}{J} \left(\log \frac{\overline{R}}{m_a} - \log c_a \right) + \frac{\overline{R}}{J} + m_a \frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta} \right].$$

Die Molekulargewichte sollen dabei durchschnittlich nicht variiren, d. h. die Gase sollen jedes in seiner Zusammensetzung erhalten bleiben; nur ihre Mengen sollen sich ändern, indem z. B. ein Gas sich zum Theil zu zwei anderen Gasen zersetzt und so Molekeln abgiebt, die anderen der Gase zu Gute kommen können, während es selbst in geringerer Molekelzahl erhalten bleibt. Alsdann ist für die Variation alles constant bis auf die Grössen N_a und c_a. Setzen wir daher

$$3) \quad k_v^{(a)} (1 - \log \vartheta) - \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} - m_a S_0^{(a)} - \frac{\overline{R}}{J} \left(\log \frac{\overline{R}}{m_a} \right) + \frac{\overline{R}}{J} + m_a \frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta} = \varphi_a,$$

so dass

$$2_2) \quad M\Phi = J\vartheta \sum_{a=1}^{a=i} N_a \left(\varphi_a + \frac{\overline{R}}{J} \log c_a \right)$$

wird, so giebt die Gleichgewichtsbedingung

$$3_1) \quad 0 = \sum_{a=1}^{a=i} \left(\varphi_a + \frac{\overline{R}}{J} \log c_a \right) \delta N_a + \sum_{a=1}^{a=i} N_a \frac{\overline{R}}{J} \delta \log c_a.$$

Das zweite Glied ist aber gleich Null, denn beispielsweise ist

$$\log c_a = \log n_a - \log n = \log N_a - \log N,$$

weil $N_a = V n_a$, $N = V n$ ist, also

$$\delta \log c_a = \frac{\delta N_a}{N_a} - \frac{\delta N}{N},$$

somit

$$N_a \delta \log c_a = \delta N_a - N_a \frac{\delta N}{N}$$

und

$$4) \quad \sum N_a \delta \log c_a = \sum \delta N_a - \frac{\delta N}{N} \sum N_a = \delta N - \frac{\delta N}{N} N = 0.$$

Es bleibt hiernach allein

$$3_3) \quad \sum_{a=1}^{a=i} \left(\varphi_a + \frac{\overline{R}}{J} \log c_a \right) \delta N_a = 0.$$

Einen allgemeinen Satz können wir hieraus sofort ableiten. Ist für irgend ein Gas a das $\delta N_a = 0$, so fällt das auf dieses Gas sich beziehende Glied aus der Gleichung heraus, der Anwesenheit des Gases ist nur Rechnung zu tragen bei Ableitung der Concentrationen c_a, woselbst auch die Molekelzahl dieses Gases vertreten ist. Also:

Gase, welche selbst weder Vermehrung noch Verminderung der Molekelzahl erfahren, haben keinen anderen Einfluss auf den Vorgang der chemischen Umsetzung, als dass sie die Concentrationen der anderen Gase mitbestimmen; im Uebrigen können sie beliebige Temperatur und beliebigen Druck aufweisen.

Ferner folgt:

Das Gleichgewicht ist unabhängig von den Massen selbst, mit welchen die Gase bei der Umsetzung betheiligt sind.

Das Weitere hängt zunächst von den Grössen φ_a ab. Diese Grössen bestehen aus einem Theile, nämlich

$$- \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} - \frac{\overline{R}}{J} \log \overline{R} + \frac{\overline{R}}{J} = \frac{\overline{R}}{J} \left(1 - \log \frac{\overline{R}\vartheta}{p} \right),$$

welcher allein von Druck und Temperatur abhängt und im Uebrigen nur die für alle Gase gleiche Constante $\overline{R}$ enthält.

Der zweite Theil

$$- m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \log m_a + m_a \frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta}$$

ist abhängig vom Molekulargewicht und dem Ausgangswerthe für die Entropie und Energie, endlich noch von der Temperatur, dagegen unabhängig vom Drucke.

Der dritte Theil endlich

$$k_v^{(a)} (1 - \log \vartheta)$$

ist allein eine Function der Temperatur. Da innerhalb ganzer Gruppen von Gasen $k_v^{(a)}$ die molekulare specifische Wärme für constantes Volumen für alle Gase den nämlichen Werth hat (z. B. für zweiatomige Gase, ebenso für dreiatomige), so ist dieser Theil von φ_a innerhalb ganzer Gruppen von Gasen überhaupt von der Natur dieser Gase unabhängig.

Nach alledem haben wir als allgemeine Gleichgewichtsbedingung

$$3_3) \quad \frac{\overline{R}}{J}\left(1 - log\frac{\overline{R}\vartheta}{p}\right)\delta N + (1 - log\vartheta)\sum_{a=1}^{a=i} k_v^{(a)}\delta N_a + \sum_{a=1}^{a=i}\left(\frac{\overline{R}}{J} log m_a - S_0^{(a)} m_a\right)\delta N_a + \frac{1}{J\vartheta}\sum_{a=1}^{a=i} m_a U_i^{(a)}\delta N_a + \frac{\overline{R}}{J}\sum_{a=1}^{a=i} log c_a \delta N_a = 0$$

und innerhalb ganzer Gruppen von Gasen

$$3_4) \quad \left[\frac{\overline{R}}{J}\left(1 - log\frac{\overline{R}\vartheta}{p}\right) + k_v^{(a)}(1 - log\vartheta)\right]\delta N + \sum_{a=1}^{a=i}\left(\frac{\overline{R}}{J} log m_a - S_0^{(a)} m_a\right)\delta N_a + \frac{1}{J\vartheta}\sum_{a=1}^{a=i} m_a U_i^{(a)}\delta N_a + \frac{\overline{R}}{J}\sum_{a=1}^{a=i} log c_a \delta N_a = 0.$$

Das Gleichgewicht hängt hiernach ab von der Zunahme oder Abnahme der Molekeln insgesammt, sowie von der Zunahme oder Abnahme der Molekeln in den einzelnen Gasen.

Die Aenderung der Molekelzahlen muss einer Bedingung unter allen Umständen genügen, wenn anders alle Bestandtheile der Gase beisammen gehalten werden. Nämlich es muss die Gesammtänderung aller Massen zusammen Null sein. Also

$$5_1) \quad \sum_{a=1}^{a=i}\delta M_a = 0,$$

oder da $M_a = N_a m_a$ ist

$$5_2) \quad \sum_{a=1}^{a=i} m_a \delta N_a = 0.$$

Es giebt nun ferner Gase, bei welchen eine Zunahme oder Abnahme der Molekelzahl insgesammt auch nicht stattfindet. Es sind dieses die sogenannten Gase ohne Condensation, das heisst diejenigen Gase, bei welchen chemische Umsetzungen ohne jede Aenderung des Gesammtvolumens stattfinden; dahin gehören z. B. Stickoxyd, Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff u. s. f. Nennt man das Volumen eines solchen Gases bei der Temperatur ϑ und unter dem Drucke p gleich V_a, so wäre hiernach für Gase ohne Condensation

$$6_1) \quad \delta V_1 + \delta V_2 + \cdots + \delta V_i = \Sigma\delta V_a = 0.$$

Nun ist aber allgemein

$$V_a = \frac{M_a}{p} R_a \vartheta = N_a m_a R_a \frac{\vartheta}{p} = N_a \overline{R} \frac{\vartheta}{p},$$

also

$$\delta V_a = \delta N_a \left(\overline{R} \frac{\vartheta}{p}\right),$$

somit

$$\overline{R} \frac{\vartheta}{p} \sum \delta N_a = \frac{R\vartheta}{p} \delta N = 0$$

oder

$$6_2) \qquad \delta N = 0.$$

Für Gase ohne Condensation ist also weiter die Gleichgewichtsbedingung

$$7) \quad (1 - log\,\vartheta) \sum_{a=1}^{a=i} k_v^{(a)} \delta N_a - \sum_{a=1}^{a=i} m_a S_0^{(a)} \delta N_a + \frac{\overline{R}}{J} \sum_{a=1}^{a=i} log\, m_a \delta N_a$$
$$+ \frac{1}{J\vartheta} \sum_{a=1}^{a=i} m_a U_i^{(a)} \delta N_a + \frac{\overline{R}}{J} \sum_{a=1}^{a=i} log\, c_a \delta N_a = 0.$$

Zunächst ergiebt sich hieraus der Satz:

Herrscht in einem Gassysteme ohne Condensation überall gleicher Gesammtdruck und gleiche Temperatur, so ist das chemische Gleichgewicht nur von der Temperatur, nicht von diesem Gesammtdrucke abhängig.

Dieser wichtige Satz ist durch die Erfahrung bestätigt. Und weiter folgt für ganze Gruppen von Gasen

$$\sum_{a=1}^{a=i} \left(\frac{\overline{R}}{J} log\, m_a - m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} log\, c_a + m_a \frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta}\right) \delta N_a = 0.$$

Für ganze Gruppen von Gasen ohne Condensation (namentlich für die Gruppe der zweiatomigen Gase) ist das chemische Gleichgewicht nur in so weit abhängig von der Temperatur, als die innere Energie im absoluten Nullpunkte für die verschiedenen Gase verschieden ist.

Darf man, weil ein Theil der inneren Energie auf Molekulargewicht bezogen, nämlich $Jm_a c_v^{(a)} \vartheta$, für Gruppen von Gasen gleich ist, annehmen, dass dieses auch vom zweiten Theile $U_i^{(a)} m_a$ gilt, so ist das chemische Gleichgewicht von der Temperatur überhaupt unabhängig.

Dieser Satz kann mit gewisser Annäherung sogar auf alle Gase überhaupt ausgedehnt werden, da k_v überhaupt nur wenig von der Natur der Gase abhängig ist.

Im Uebrigen hängt das Gleichgewicht noch ab von den Molekulargewichten der Gase und deren Concentration, so wie von den Ausgangswerthen für die Entropie, die natürlich bei allen Gasen nach demselben Principe gewählt sein müssen. Endlich folgt noch, da $\log c_a = \log N_a - \log N$ ist, für Gase ohne Condensation und mit gleicher Molekularwärme

$$8) \quad \sum_{a=1}^{a=i} \left(\frac{\overline{R}}{J} \log m_a - m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \log N_a + m_a \frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta} \right) \delta N_a = 0.$$

Bei Gasen ohne Condensation ist die Gegenwart solcher Gase, welche weder Vermehrung noch Verminderung der Molekelzahl erfahren, für das Gleichgewicht ganz ohne Einfluss, und zwar unabhängig davon, ob ihre Molekularwärme der der anderen Gase gleich ist oder nicht.

Die Gleichgewichtsbedingung hängt von den Verhältnissen der δN_a zu einander ab; da solche Verhältnisse $n - 1$ vorhanden sind, müssen bei Gasen ohne Condensation ausser den allgemeinen Bedingungen unter 5) und 6) noch $a - 4$, bei solchen mit Condensation ausser der unter 5) noch $a - 3$ Bedingungsgleichungen gegeben sein, um diese Verhältnisszahlen zu ermitteln. Uebrigens kann man die allgemeine Gleichgewichtsbedingung für die Rechnung bequemer schreiben

$$3_b) \quad \sum_{a=1}^{a=i} \frac{1}{m_a} \left(\varphi_a + \frac{\overline{R}}{J} \log c_a \right) \delta M_a = 0,$$

woselbst die M_a die Partialmassen sind und die Bedingungsgleichung für Gase ohne Condensation geht über in

$$6_3) \quad \sum_{a=1}^{a=i} \frac{\delta M_a}{m_a} = 0.$$

Die Aenderung der Entropie im gleichen virtuellen Vorgang beträgt, indem

$$9) \quad k_v^{(a)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} + m_a S_0^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\overline{R}}{m_a} = \psi_a$$

gesetzt wird

$$10_1) \quad \delta(MS) = \sum_{a=1}^{a=i} \left(\psi_a - \frac{\overline{R}}{J} \log c_a \right) \delta N_a,$$

weil wiederum allgemein

$$\Sigma N_a \delta \log c_a = 0$$

ist.

Für Gase ohne Condensation und für Gruppen, innerhalb deren $k_v^{(a)}$ für alle Gase gleich ist, wird hieraus

$$10_2)\quad \delta(MS) = \sum_{a=1}^{a=i}\left(m_a S_0^{(a)} - \frac{\overline{R}}{J}\log m_a - \frac{\overline{R}}{J}\log c_a\right)\delta N_a.$$

Die Entropieänderung ist also für solche Gase von Druck und Temperatur unabhängig und nur bestimmt von der Natur der Gase und ihrer Concentration.

Da eine Vergleichung der Functionen φ_a und ψ_a ergiebt

$$11)\quad \varphi_a + \frac{\overline{R}}{J}\log c_a = k_v^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} + m_a\frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta} - \psi_a + \frac{\overline{R}}{J}\log c_a,$$

so geht die Gleichung für $\delta(MS)$ in Folge der Gleichgewichtsbedingung über in

$$10_3)\qquad \delta(MS) = \sum_{a=1}^{a=i}\left(k_v^{(a)} + \frac{\overline{R}}{J} + m_a\frac{U_i^{(a)}}{J\vartheta}\right)\delta N_a$$

und in den mehrfach bezeichneten Fällen in

$$10_4)\quad \delta(MS) = \frac{1}{J\vartheta}\sum_{a=1}^{a=i} m_a U_i^{(a)}\,\delta N_a = \frac{1}{J\vartheta}\sum_{a=1}^{a=i} U_i^{(a)}\,\delta M_a.$$

Also:

Die Variation der Entropie ist bei Gasen ohne Condensation und mit gleicher Molekularwärme nur abhängig von der Variation der inneren Energie, und zwar der ganzen inneren Energie, da die Variation des Theiles $\Sigma M_a J c_v^{(a)}$ zufolge der Annahme über $c_v^{(a)}$ gleich Null ist.

Da wir dann haben einerseits

$$13_1)\qquad \delta Q = \vartheta\,\delta(MS) = \frac{1}{J}\,\delta MU$$

und andererseits

$$J\delta Q = \delta MU + \delta W,$$

so folgt für diesen Fall wegen $\delta(MS) = \frac{1}{J\vartheta}\delta(MU)$

$$12)\qquad \delta W = 0.$$

Bei Gasen ohne Condensation geschieht die chemische Umsetzung ohne Leistung oder Verbrauch äusserer Arbeit, was vorauszusehen war, weil die Gase sich ohne Condensation umsetzen sollten. Findet Umsetzung mit Condensation statt, ist aber immer noch $k_v^{(a)}$ für die Gase von gleichem Werthe, so haben wir

$$\delta(MS) = \left(k_v + \frac{\overline{R}}{J}\right)\delta N + \frac{\delta(MU)}{J\vartheta},$$

also

$$13_2)\qquad \delta Q = \left(k_v + \frac{\overline{R}}{J}\right)\vartheta\,\delta N + \frac{\delta(MU)}{J}$$

und

$$14_1) \qquad \delta W = (Jk_v + \bar{R})\vartheta\,\delta N.$$

Bei Gasen mit Condensation ist die bei chemischen Umsetzungen geleistete äussere Arbeit proportional der Aenderung der Gesammtzahl aller Molekeln und der absoluten Temperatur. Beachtet man, dass dieselbe Arbeit auch aus

$$14_2) \qquad \delta W = p \sum \delta V$$

berechnet werden kann, so ergiebt sich für die ganze Volumenänderung

$$15) \qquad \delta V = (Jk_v + \bar{R})\frac{\vartheta}{p}\,\delta N.$$

Zuletzt erwähne ich noch die Beziehung

$$16) \qquad \delta F = 0$$

für Gase ohne Condensation,

$$17) \qquad \delta F = -(Jk_v + \bar{R})\vartheta\,\delta N = -\delta W$$

für Gase mit Condensation.

Wir betrachten zunächst allein den Vorgang der selbstthätigen Zersetzung, man nennt diesen Vorgang nach Deville Dissociation. In diesem Falle handelt es sich um ein Gas, welches in einzelne chemische Bestandtheile zerfällt, so z. B. Jodwasserstoff $2\,HJ$ in H_2 und J_2, Phosphorpentachlorid PCl_5 in PCl_3 und Cl_2. Da bei der Dissociation jede Molekel in andere Molekeln (mit verringerter Atomzahl) zerfällt, so steigt die Molekelzahl an, in Folge dessen wächst das Volumen und nimmt die Dichte ständig ab. Wird das Volumen constant erhalten, so erhöht sich der Druck, den die Gase gegen die Wandungen des Gefässes ausüben, und zwar proportional der Zunahme der Molekelzahl. Das Verhältniss der bereits dissociirten Gasmenge zu der ursprünglich vorhanden gewesenen nennt man den Dissociationsgrad. Gleichgewicht tritt ein, wenn dieser Dissociationsgrad eine gewisse Höhe erreicht hat, welche je vom Drucke und der Temperatur abhängt.

Die Dissociation ist am leichtesten durch Controle der Dichte, letztere auf einen und denselben Druck reducirt, zu studiren. Ist die Dichte des nicht dissociirten Gases μ_0, die des zum Theil schon dissociirten μ, so muss $\mu < \mu_0$ sein. In welchem Verhältnisse μ kleiner ist als μ_0, hängt von dem erreichten Dissociationsgrade ab. Ist N die Zahl der Molekeln des noch nicht dissociirten Gases und γ der Dissociationsgrad, so beträgt die Abnahme der Molekeln dieses Gases nach eingetretener Dissociation γN; zerfällt jede Molekel bei der Dissociation in ν andere Molekeln, so geben diese dissociirten Molekeln $\nu(\gamma N)$ neue Molekeln, also beträgt die Zunahme an Molekeln überhaupt $(\gamma N)(\nu - 1)$, und folglich ist die Gesammtzahl aller Molekeln nach eingetretener Dissociation $N + \gamma N(\nu - 1)$. Hiernach wird

18) $$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{1}{1+\gamma(\nu-1)},$$

woraus sich umgekehrt der Dissociationsgrad γ berechnet zu

19) $$\gamma = \frac{\mu_0 - \mu}{(\nu-1)\mu}.$$

Für Gase, die in zwei Gase sich dissociiren, ist $\nu = 2$, für solche, die in drei zerfallen, ist $\nu = 3$, u. s. f.

Wir heben nun das Gas, welches sich dissociirt, von den anderen, seinen Dissociationsproducten, dadurch hervor, dass wir die Symbole für dasselbe unbezeichnet lassen, die der anderen accentuiren. Die Anzahl der Dissociationsproducte sei nun eben ν, dann ist

$20_1)$ $$\delta N\left(\varphi + \frac{\overline{R}}{J}\log c\right) = -\sum_{a=1}^{a=\nu}\left(\varphi_a' + \frac{\overline{R}}{J}\log c_a'\right)\delta N_a'$$

oder, indem

$$\delta N_a' = \nu_a'$$

gesetzt wird

$20_2)$ $$\left(\varphi + \frac{\overline{R}}{J}\log c\right)\delta N = -\sum_{a=1}^{a=\nu}\left(\varphi_a' + \frac{\overline{R}}{J}\log c_a'\right)\nu_a'.$$

Hieraus folgt

$$\delta N\varphi + \sum_{a=1}^{a=\nu}\varphi_a'\nu_a' + \frac{\overline{R}}{J}\log(c)^{\delta N} = -\frac{\overline{R}}{J}\log(c_1'^{\nu_1'}c_2'^{\nu_2'}\ldots c_\nu'^{\nu_\nu'})$$

oder

$21_1)$ $$(c)^{-\delta N} = c_1'^{+\nu_1'}c_2'^{+\nu_2'}\ldots c_\nu'^{+\nu_\nu'}\, e^{\frac{J}{\overline{R}}\left(\varphi\delta N + \sum_{a=1}^{a=\nu}\varphi_a'\nu_a'\right)}.$$

Die Grösse

22) $$e^{-\frac{J}{\overline{R}}\left(\varphi\delta N + \sum_{a=1}^{a=\nu}\varphi_a'\nu_a'\right)} = K$$

nennt man den Dissociationscoëfficienten. Hiernach wird

$21_2)$ $$K(c)^{-\delta N} = c_1'^{+\nu_1'}c_2'^{+\nu_2'}\ldots c_\nu'^{+\nu_\nu'}.$$

Da δN eine Abnahme an Molekelzahl bedeutet, während die $\delta N_a'$ Zunahme andeuten, so sind die $\nu_1', \nu_2', \ldots$ positive, also die $-\nu_1', -\nu_2', \ldots$ negative Zahlen.

Wenn mehrere Gase vorhanden sind, welche sich dissociiren und zur Entstehung anderer Gase Veranlassung geben, haben wir genau so

$21_3)$ $$K c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}\ldots = c_1'^{+\nu_1'}c_2'^{+\nu_2'}\ldots$$

Der Satz, der in dieser allgemeinen Gleichung enthalten ist, in etwas anderer Form, stammt von den skandinavischen Forschern Guldberg und Waage her. Er gilt in der letzten Form allgemein für chemische Umsetzungen.

Das Weitere hängt von der besonderen Art der Dissociation ab. Als Beispiel nehmen wir ein Gas, welches sich in zwei andere Gase dissociirt, und zwar mit Rücksicht auf spätere numerische Anwendung Jodwasserstoffgas. Zwei Theile des zweiatomigen Jodwasserstoffgases geben einen Theil des zweiatomigen Joddampfes und einen Theil des gleichfalls zweiatomigen Wasserstoffes. Also:

$$2\,HJ = J_2 + H_2.$$

Es zersetzen sich sonach immer zwei Molekeln Jodwasserstoff und geben eine Molekel Joddampf und eine Molekel Wasserstoff. Hiernach ist

$$\delta N = -2, \quad \delta N_1' = +1, \quad \delta N_2' = +1$$

und wir erhalten

a) $$\frac{c_1' c_2'}{c^2} = K.$$

Die c aber sind alle in gleicher Weise proportional den Partialdrucken der Gase. Nennen wir diese Partialdrucke p_1, p_1', p_2', so wird hiernach

b) $$\frac{p_1' p_2'}{p_1^2} = K.$$

Ist ferner der Gesammtdruck p, so haben wir noch

c) $$p = p_1 + p_1' + p_2'.$$

Weitere Gleichungen gewinnen wir durch die Bemerkung, dass der Vorgang der Dissociation von Jodwasserstoff ein solcher ohne Condensation ist, und zwar zersetzen sich zwei Volumina Jodwasserstoff zu einem Volumen Wasserstoff und einem Volumen Joddampf. Daher ist jedenfalls

d) $$p_1' = p_2' = p'$$

und

e) $$\left(\frac{p'}{p_1}\right)^2 = K, \quad 2p' + p_1 = p,$$

woraus sich die Werthe von p' und p_1 zu

f) $$p' = p\,\frac{\sqrt{K}}{1 + 2\sqrt{K}}, \quad p_1 = p\,\frac{1}{1 + 2\sqrt{K}}$$

ergeben.

Ist ferner γ der Dissociationsgrad, so haben wir

g_1) $$\gamma = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu} = \frac{\mu_0}{\mu} - 1.$$

Den Jodwasserstoff 2 HJ können wir so betrachten, als enthielte er Molekeln Wasserstoff und Molekeln Joddampf und beide Arten Molekeln in gleicher Zahl. Ist im unzersetzten Zustande die Zahl Molekeln Wasserstoff $N_w^{(0)}$, die Zahl Molekeln Joddampf $N_j^{(0)}$, so haben wir

$$N_w^{(0)} = N_j^{(0)},$$

eine Gleichung, die auch für die freien Molekeln gilt. Nennen wir nun N_w die Zahl der freien Molekeln Wasserstoff, N_j die Zahl der freien Molekeln Joddampf und setzen

$$g_2) \quad \gamma' = \frac{N_w}{N_w^{(0)}} = \frac{N_j}{N_j^{(0)}} = \frac{2\,N_w}{\left(N_w^{(0)} + N_j^{(0)}\right)} = \frac{2\,N_j}{\left(N_w^{(0)} + N_j^{(0)}\right)},$$

so ist, weil $N_w^{(0)} + N_j^{(0)}$ die Gesammtzahl aller Molekeln überhaupt bedeutet:

$$h) \qquad p_1' = p\,\frac{\gamma'}{2}, \qquad p_2' = p\,\frac{\gamma'}{2},$$

also wie früher $p_1' = p_2'$, und zugleich wird

$$i) \qquad p_1 = p\,(1 - \gamma'),$$

somit

$$k) \qquad \frac{\gamma'^2}{4\,(1-\gamma')^2} = K.$$

Da γ' experimentell bestimmt werden kann, dient diese Gleichung zur Ermittelung des Dissociationscoëfficienten K für die gegebene Temperatur. Da ferner K, wie wir wissen, vom Drucke unabhängig ist, muss es auch γ' sein, was, wie wir sehen werden, der Erfahrung entspricht.

Der Dissociation entgegengesetzt ist die Verbindung der Gase zu Gasen mit zusammengesetzteren Molekeln, die Formeln jedoch bleiben bestehen.

So gelten im vorstehenden Beispiele, wenn Joddampf und Wasserstoff in chemisch äquivalenten Mengen zusammentreten und sich zu Jodwasserstoff vereinigen, alle Gleichungen unverändert, nur dass die Grössen p_1', p_2' sich auf die noch freien Wasserstoff- und Jodmolekeln beziehen, p_1 seine Bedeutung für den schon gebildeten Jodwasserstoff hat.

Auch der Fall, dass die Gase nicht zu chemisch äquivalenten Mengen zusammentreten, findet durch dieselben Gleichungen Erledigung, es ist dann immer eines der Gase im Ueberschuss vorhanden. Auf den Verlauf der Reaction hat es, wie wir wissen, gar keinen Einfluss.

Sei zum Beispiel der Anfangspartialdruck des Wasserstoffes $p_1^{(0)}$, der des Joddampfes nicht (wie er für chemisch äquivalente Mengen erforderlich wäre) diesem gleich, sondern $p_2^{(0)}$, so haben wir, wenn Gleichgewicht herrscht:

$$l) \qquad p_1' = p_1^{(0)}\,\gamma', \quad p_2' = p_2^{(0)} - p_1^{(0)}\,(1 - \gamma'),$$

das letztere deshalb, weil der Partialdruck des Joddampfes um denselben Betrag gesunken sein muss, wie der des Wasserstoffes, da von beiden chemisch äquivalente Mengen verschwunden sind, und $p_1^{(0)}\,(1 - \gamma')$ eben den Druckverlust des Wasserstoffes angiebt. Hiernach ist weiter

$m_1)$ $$p_1 = p - p_1' - p_2' = p - p_1^{(0)}\gamma' - p_2^{(0)} + p_1^{(0)}(1-\gamma').$$

Ist im Beginne des Processes Jodwasserstoff nicht vorhanden gewesen, so kann p nur gleich $p_1^{(0)} + p_2^{(0)}$ sein, also wird

$m_2)$ $$p_1 = 2p_1^{(0)}(1-\gamma'),$$

was wiederum selbstverständlich ist, weil das Anwachsen des Druckes des Jodwasserstoffes auf Kosten der Drucke des Joddampfes und des Wasserstoffes geschieht. Wir erhalten aber

n) $$\frac{p_1^{(0)}\gamma'\left(p_2^{(0)} - p_1^{(0)}(1-\gamma')\right)}{4\left(p_1^{(0)}\right)^2(1-\gamma')^2} = K$$

als Gleichung zur Bestimmung von γ', das heisst des noch freien Theiles an Wasserstoff. Die obige Gleichung kann man schreiben:

o) $$\frac{\gamma'\left(\frac{p_2^{(0)}}{p_1^{(0)}} - (1-\gamma')\right)}{4(1-\gamma')^2} = K,$$

woraus erhellt, was auch zu erwarten stand, dass die Reaction nur von dem Verhältnisse der zusammentretenden Gase abhängt.

Wann das Gleichgewicht eintritt, hängt von dem Werthe von K ab, das heisst also auch von der Temperatur.

Als Beispiel für eine Dissociation mit Volumenänderung nehmen wir Stickstofftetroxyd, N_2O_4. Die Zersetzung geschieht so, dass ein Theil Stickstofftetroxyd zwei Theile Stickstoffdioxyd giebt, also

$$N_2O_4 = NO_2 + NO_2.$$

Hier tritt also Dilatation ein. Wir haben jedoch

$$\delta N = 1, \quad \delta N_1 = 1, \quad \delta N_2 = 1,$$

somit

$p_1)$ $$\frac{p_1' p_2'}{p_1} = K.$$

Sind die Gase NO_2 vorher nicht vorhanden gewesen, so muss

$$p_1' = p_2' = p'$$

sein, da die Dissociationsproducte völlig gleich sind, also wird

$p_2)$ $$p'^2 = Kp_1$$

und da

$$p = p_1 + p'$$

ist, erhalten wir

$$(p - p_1)^2 = Kp_1,$$

$p_3)$
$$p_1 = p\left\{1 + \frac{K}{2p} \pm \sqrt{\left(1 + \frac{K}{2p}\right)^2 - 1}\right\},$$
$$p' = -p\left\{\frac{K}{2p} \pm \sqrt{\left(1 + \frac{K}{2p}\right)^2 - 1}\right\}.$$

Die Gleichung für p' zeigt, dass nur der negative Werth der Wurzel genommen werden darf, was auch nur für p_1 einen Sinn hat.

Für diesen Fall wollen wir auch die Dichte des Gemisches ermitteln. Diese ist zufolge 19) in irgend einem Stadium gegeben durch die Gleichung

$$\gamma = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu},$$

weil $\nu = 2$ ist. Die Anzahl der unzersetzten Molekeln verhält sich zu der aller zersetzten vorhandenen wie $1 - \gamma$ zu 2γ, also muss auch sein

$$\frac{p_1}{p'} = \frac{1-\gamma}{2\gamma},$$

somit

$$p_1 = p\,\frac{1-\gamma}{1+\gamma}, \quad p' = p\,\frac{2\gamma}{1+\gamma}$$

und

q_1) $$K = p\,\frac{4\gamma^2}{1-\gamma^2}.$$

Setzt man hierin den Werth von $\gamma = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu}$ ein, so resultirt die von Nernst als Dissociationsisotherme bezeichnete Beziehung

q_2) $$\frac{4(\mu_0 - \mu)^2 p}{(2\mu - \mu_0)\mu_0} = K,$$

woraus sich μ als Function von p, K und μ_0 berechnet.

Die Dissociation ist also nicht mehr vom Gesammtdrucke unabhängig, sondern im Gegentheil in hohem Maasse durch ihn bestimmt (s. S. 228).

Endlich sei noch das Beispiel der Kohlensäure erwähnt. Die Dissociation geschieht der Erfahrung gemäss nach der Formel

$$2\,CO_2 = O_2 + 2\,CO.$$

Zwei Theile der dreiatomigen Kohlensäure zersetzen sich zu einem Theile des zweiatomigen Sauerstoffes und zwei Theilen des gleichfalls zweiatomigen Kohlenoxydes. In diesem Falle haben wir

$$\delta N = 2, \quad \delta N_1' = 1, \quad \delta N_2' = 2$$

und

p) $$\frac{p_1' p_2'^2}{p_1^2} = K.$$

Die weitere Behandlung darf unterbleiben.

Zuletzt ist noch auf Eines aufmerksam zu machen. Dem Früheren zufolge können wir schreiben

23) $$K = a e^{-\frac{b}{\vartheta}},$$

woselbst a und b als von der Temperatur unabhängig angesehen werden können, somit ist

$$24) \qquad \frac{d \log K}{d\vartheta} = \frac{b}{\vartheta^2}.$$

Bei allen Gasen ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, $\frac{d \log K}{d\vartheta}$ positiv, also ist auch b positiv. Da nun b nichts anderes ist, als $\frac{J}{\overline{R}} \frac{\delta MU}{J}$, so folgt, dass auch diese Grösse positiv ist, also ist zufolge 10_4) auch die Entropieänderung und zufolge 13) auch die Wärmeänderung, die Wärmetönung, positiv. Das heisst:

Dissociationserscheinungen sind mit einer Vergrösserung der Entropie und mit einer Absorption von Wärme verbunden.

37. Einführung numerischer Werthe.

Drei Grössen sind es, welche der experimentellen Bestimmung unmittelbar sich als zugänglich erwiesen haben, nämlich R, c_p und k. Diese genügen auch, um alle anderen aus ihnen abzuleiten. Indessen hat die Erfahrung dargethan, dass es kein einziges Gas giebt, für welches diese Grössen thatsächlich Constanten wären, sie sind alle drei von dem Zustande, in welchem das betreffende Gas sich befindet, abhängig, wechseln also mit Temperatur, Druck und Volumen. Ideale Gase sind also in der Natur anscheinend nicht vorhanden. Die wirklichen Verhältnisse werden wir später betrachten, hier genügt es, für angenäherte Rechnungen die Constanz der obigen Grössen anzunehmen, wie solche denn in der That innerhalb ziemlich beträchtlicher Schwankungen des Zustandes besteht. In der Praxis können fast alle Rechnungen auf Grund einer solchen Annahme bewirkt werden.

Wir haben nun

$$R = \frac{\overline{R}}{m},$$

woselbst in absoluten Einheiten cm, g, s nach 23) in Abschnitt 22 ist

$$\overline{R} = 82\,889\,500 \, \frac{g\,cm^2}{sec^2} \cdot \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Temperatur}}$$

und m das Molekulargewicht des betreffenden Gases bedeutet. Letzteres ist aus den Angaben über die Atomconstitution zu entnehmen.

c_p, die specifische Wärme bei constantem Drucke, ist leicht zu ermitteln; wir geben die Zahlen immer in Gramm-Calorien an.

Weniger einfach ist die Ermittelung von $k = \frac{c_p}{c_v}$. Man hat dafür zwei Methoden. Die eine stützt sich auf die Bestimmung der Schall-

geschwindigkeit in dem betreffenden Gase. Nach einer Formel von Laplace ist nämlich

$$k = \frac{\Omega^2 d}{g h \delta},$$

woselbst Ω die Schallgeschwindigkeit in *cm* im Gase, d die Dichte des Gases (Masse eines *ccm* des Gases), g die Beschleunigung der Schwerkraft in $\frac{cm}{sec^2}$, h die Höhe in *cm* einer Quecksilbersäule, welche dem Gasdrucke das Gleichgewicht hält, δ die Dichte des Quecksilbers (Masse eines *ccm* Quecksilber) bedeutet. k gilt dann für diejenige Temperatur und denjenigen Druck, bei welchen beobachtet wird.

Die zweite Methode beruht auf dem in Abschnitt 34 behandelten adiabatischen Process. Das Wesentliche ist, dass man das Gas mit Ueberdruck in ein Gefäss verschliesst, Druck und specifisches Volumen oder Druck und Temperatur bestimmt, dann plötzlich und sehr rasch durch Oeffnen eines Hahnes das Gas ausströmen lässt und sofort, ehe noch Wärme hat in dasselbe durch Leitung oder Strahlung gelangen können, wieder Druck und specifisches Volumen oder Druck und Temperatur ermittelt. Die Gleichungen unter 10) des Abschnittes 34 gestatten die Berechnung aus den Beobachtungsdaten.

Wegen der Ausführung all dieser Untersuchungen muss auf die Werke über Experimentalphysik verwiesen werden.

Ich gebe nun für einige charakteristische Gase die Zahlen, die bekannten Sammelwerken und namentlich auch dem öfter citirten Buche von O. E. Meyer entnommen sind. Die Temperatur ist ungefähr 15° C., der Druck etwa Atmosphärendruck.

Gas	Molekulargewicht	R	c_p	k	Atomzahl
Wasserstoff	2	41 444 750	3,400	1,403	2
Sauerstoff	32	2 590 300	0,217	1,405	2
Stickstoff	28	2 960 340	0,244	1,407	2
Stickoxyd	30	2 762 980	0,232	1,394	2
Kohlenoxyd	28	2 960 340	0,242	1,409	—
Kohlensäure	44	1 883 850	0,192	1,295	—
Aethylen	28	2 960 340	0,380	1,247	6
Aethyläther	74	1 120 130	0,522	1,070	15
Quecksilberdampf . .	200	414 448	?	1,67	1
Argon	40 ?	2 072 238 ?	?	1,62	1 ?

Die Zahlen für c_p und k sind nicht besonders sicher, die Angaben verschiedener Beobachter weichen oft nicht unerheblich ab, vielfach habe ich Mittel gebildet.

Von vornherein fällt der Quecksilberdampf auf, er ist ein einatomiges Gas und sein k findet sich aus unmittelbaren Bestimmungen genau so gross, wie er für einatomige Gase sein soll, nämlich $\frac{5}{3}$. Das spricht sehr zu Gunsten der kinetischen Theorie. Auch für Argon ist k zu einer Zahl ermittelt, die der theoretischen ohne weiteres gleichgesetzt werden kann. Leider fehlt der Beweis, dass Argon auch einatomig ist, es ist aus dieser Zahl geschlossen, dass das der Fall sei. Gleiches soll für Helium gelten, dessen Molekulargewicht zu 4 angegeben wird. Andere einatomige Gase sollen ferner Cadmium- und Zinkdampf (und überhaupt Metalldämpfe) sein, ich weiss nicht, ob für sie das k schon ermittelt ist, ich habe nichts finden können.

Bei allen Gasen liegt k zwischen 1,67 und 1, wie gleichfalls die Theorie fordert. Mit den Molekulargewichten besteht ein Zusammenhang nicht, wohl aber mit den Atomzahlen, denn k nimmt mit wachsenden Atomzahlen stetig ab. Alle Gase mit gleichen Atomzahlen (die fünf ersten) haben fast denselben Werth für k und die Unterschiede gegen den Mittelwerth 1,4036 sind sogar so klein, dass sie im Verhältniss zu den Unsicherheiten der Zahlen selbst kaum in Betracht kommen. Eine Zahl von ähnlicher Grösse findet sich für die zweiatomigen Verbindungen HCl, HBr, HJ. Dass Gase und Dämpfe mit gleicher Atomzahl auch gleiches k besitzen, möchte man hiernach gern vermuthen. In der That findet sich z. B. für Wasserdampf, welcher dieselbe Atomzahl wie Kohlensäure hat, für k, wenn man von den zwischen 1,33 und 1,274 schwankenden Werthen ein Mittel nimmt, 1,292, was fast genau mit dem k für Kohlensäure stimmt. Eine ähnliche Zahl wird für das gleichatomzahlige Stickoxydul im Mittel gegeben. Indessen sind zweifellos nicht aufzuklärende Ausnahmen von dieser Regel vorhanden. Für Brom und Jod, welche beide zweiatomig sind, wird nicht 1,403, sondern die weit kleinere 1,294 wie für Kohlensäure, welche dreiatomig ist, angegeben, ähnlich für das entsprechende Chlor, Chlorjod. Ferner ebenso für Methylenchlorid und Chloroform, welche beide fünfatomig sind, etwa 1,12, was erheblich kleiner ist als die Zahl für Aethylen, dem sechs Atome zugeschrieben werden.

Hier scheinen also noch andere Umstände mitzuspielen, als bloss die Zahl der Atome. Zu vermuthen steht, dass dieses Verhältniss der specifischen Wärmen ausser von der Zahl der Atome, welche die Molekeln zusammensetzen, auch von dem Verhalten der Atome in den Molekeln abhängt, ob sie z. B. mehr oder weniger frei beweglich sind, denn es kann wohl sein, dass von zwei Gasen, die beide gleiche Atomzahl haben, in dem einen die Atome wenig beweglich sind, so dass es dem Quecksilberdampfe nahe steht, in dem anderen aber stark beweglich, dann wird es sich mehr wie Aethyläther verhalten. Die Beweglichkeit der Atome kann den Mangel an Zahl ersetzen und so mögen sich die obigen Differenzen erklären. Vermuthen könnte man also:

Gase mit gleicher Atomzahl und gleicher Beweglichkeit der Atome haben gleiche Werthe für das Verhältniss der specifischen Wärmen und für das Verhältniss der Molekularenergie zur Gesammtenergie. Das Verhältniss wächst bei gleicher Beweglichkeit mit abnehmender Atomzahl und bei gleicher Atomzahl mit abnehmender Beweglichkeit.

Doch nur vermuthen; es ist möglich, dass die Sache sich auch anders verhält [1]).

Des Interesses wegen füge ich noch einige Zahlen für die in den obigen Satz einbezogenen Energieverhältnisse bei. Zuvörderst ist [Abschn. 30, Gl. 57) und 58)]

$$\frac{U_m}{U} = \frac{3}{2}(k-1), \quad \frac{U_a}{U} = 1 - \frac{3}{2}(k-1).$$

Beziehen wir diese Verhältnisse immer auf eine vollständige Molekel, so wird

Gas	$\frac{U_m}{U}$	$\frac{U_a}{U}$
Wasserstoff	0,604	0,396
Sauerstoff	0,608	0,392
Stickstoff	0,611	0,389
Stickoxyd	0,591	0,409
Kohlenoxyd	0,613	0,387
Kohlensäure	0,443	0,557
Aethylen	0,370	0,630
Aethyläther	0,105	0,895
Quecksilberdampf	1	0

Im einatomigen Quecksilberdampfe ist noch die ganze innere Energie Molekularenergie, in den zweiatomigen Gasen ist die Molekularenergie nur noch gegen $\frac{3}{5}$ der Gesammtenergie, und die Atomenergie gegen $\frac{2}{5}$. In der dreiatomigen Kohlensäure überwiegt bereits die Atomenergie die Molekularenergie ein wenig und im 15atomigen Aethyläther ist schon nur ein Zehntel der Energie Molekularenergie und neun Zehntel sind Atomenergie. Es ist schwer, sich vorzustellen, wie die Molekularenergie so rasch abnehmen soll.

Gehen wir zu den anderen theoretischen Ergebnissen über, so war zunächst

[1]) Es sei noch auf den Aufsatz von Petrini: Specifische Wärme der Gase; Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 16, S. 97 ff. verwiesen, woselbst sich auch reiches Zahlenmaterial findet.

$$c_p - c_v = \frac{R}{J}$$

oder

$$c_p \left(1 - \frac{1}{k}\right) = \frac{R}{J}.$$

Aus dieser Formel lässt sich J berechnen, nämlich

$$J = \frac{Rk}{c_p (k - 1)}.$$

Das ist im wesentlichen die Formel, deren sich Julius Robert Mayer zur ersten Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes bedient hat. Für seine Zeit war die Aufstellung der Formel selbst eine geniale That. Von den angeführten Gasen geben alle zweiatomigen sehr gut übereinstimmende Resultate, nämlich in der populären Darstellung als Arbeit, welche erforderlich ist, um ein Kilogramm gegen die Schwerkraft ein Meter hoch zu heben, die Zahlen

424, 414, 419, 421, 421.

Das Mittel beträgt 420,1, was mit den Ergebnissen der unmittelbaren Bestimmungen, die zuerst durch Joule erfolgt und später wegen der Wichtigkeit der Grösse von einer grossen Zahl von Forschern wiederholt sind, ausgezeichnet harmonirt. Diese ergeben für unsere Breiten und für gewöhnliche Temperaturen (18° C.) etwa 427.

Von den anderen Gasen giebt nur noch die dreiatomige Kohlensäure einen ähnlichen Werth 431, das sechsatomige Aethylen giebt 393, der fünfzehnatomige Aethyläther 328. Die Berechnung dieser Zahlen hat aber fast gar keinen Werth, denn, wenn sich k der 1 nähert, ist selbst die geringste Aenderung in seinem Betrage von grösstem Einflusse auf den Werth von J. In der That kann man aus den Angaben, die von verschiedenen Forschern für c_p und k für Aethyläther verzeichnet sind, Zahlen für J ableiten, die zwischen 300 und 900 schwanken, also gar kein Urtheil gestatten. Man muss sogar erstaunt sein, dass die fünf ersten Gase so sehr übereinstimmende Werthe ergeben.

Den genauen Werth für J in absoluten Einheiten habe ich S. 9 mitgetheilt.

Bleiben wir jetzt bei den sechs ersten Gasen, für welche die Zahlenangaben noch am sichersten sind.

Die folgende Tabelle enthält die Dichten dieser Gase, die specifischen Wärmen, bezogen auf Masseneinheit bei constantem Drucke und constantem Volumen $\left(c_v = \frac{c_p}{k}\right)$ und die damit berechneten specifischen Wärmen, bezogen auf Volumeneinheit; letztere sind

$$C_p = \frac{c_p}{v} = c_p d,$$

$$C_v = \frac{1}{vk} c_p = \frac{c_p}{k} d,$$

woselbst d die Dichte angiebt. In der Tabelle bezeichnet d die Masse in Gramm von 1 ccm des betreffenden Gases.

Gas	Dichte bei 0 und 1 Atm.	Specifische Wärmen			
		c_p	c_v	C_p	C_v
Wasserstoff	$0{,}08955 . 10^{-3}$	3,400	2,423	$0{,}304 . 10^{-3}$	$0{,}217 . 10^{-3}$
Sauerstoff	$1{,}42923 . 10^{-3}$	0,217	0,154	$0{,}310 . 10^{-3}$	$0{,}221 . 10^{-3}$
Stickstoff	$1{,}25461 . 10^{-3}$	0,244	0,173	$0{,}306 . 10^{-3}$	$0{,}218 . 10^{-3}$
Stickoxyd	$1{,}34192 . 10^{-3}$	0,232	0,166	$0{,}311 . 10^{-3}$	$0{,}223 . 10^{-3}$
Kohlenoxyd	$1{,}25058 . 10^{-3}$	0,242	0,172	$0{,}303 . 10^{-3}$	$0{,}215 . 10^{-3}$
Kohlensäure	$1{,}96519 . 10^{-3}$	0,192	0,148	$0{,}377 . 10^{-3}$	$0{,}291 . 10^{-3}$

Nach Seite 188 sollten die Zahlen in jeder der beiden letzten Spalten einander nahezu gleich sein. Abgesehen von der Kohlensäure ist das bei den fünf ersten Gasen wirklich der Fall, namentlich wenn man die Unsicherheit der Daten selbst berücksichtigt, im Mittel beträgt für diese zweiatomigen Gase

$$C_p = 0{,}3068 . 10^{-3},$$
$$C_v = 0{,}2188 . 10^{-3}.$$

Dagegen sollte $C_p - C_v$ ganz unabhängig von der Hypothese über die Abhängigkeit der inneren Energie von der Temperatur gemäss Gleichung 12) in Abschnitt 29 für alle Gase genau den gleichen Werth haben. Dieses ist sogar mit Einschluss der Kohlensäure der Fall, denn die Differenzen betragen in Einheiten der letzten Stellen

87, 89, 88, 88, 88, 86,

im Mittel 88, wovon sich die einzelnen Zahlen nur sehr wenig entfernen.

Die Spannungscoëfficienten und Ausdehnungscoëfficienten sollen für alle Gase durch eine und dieselbe Zahl dargestellt sein, immer von entsprechenden Zuständen ausgegangen.

Folgende Zahlen gelten für die sechs vorbezeichneten Gase. Vorausgesetzt ist bei allen, dass man von der Temperatur des schmelzenden Eises ausgeht, ebenso vom Normaldruck und bei einer Temperaturänderung aufhört, gleich dem hundertsten Theile der gesammten Tempe-

raturdifferenz zwischen schmelzendem Eise und unter Normaldruck kochendem Wasser (1° C.):

Gas	Ausdehnungscoëfficient	Spannungscoëfficient
Wasserstoff	0,003 662	0,003 662
Sauerstoff	0,003 662	0,003 674
Stickstoff	0,003 662	0,003 668
Stickoxyd	?	0,003 691
Kohlenoxyd	0,003 669	0,003 667
Kohlensäure	0,003 710	0,003 716

Kohlensäure fällt wieder etwas heraus, im Uebrigen ist die Uebereinstimmung der Zahlen eine relativ gute, die vorhandenen Differenzen scheinen aber reell zu sein. Für andere Gase und Dämpfe kommen sehr viel abweichendere Zahlen vor, so als Ausdehnungscoëfficient für schweflige Säure 0,00386, als Spannungscoëfficient 0,00394, für Wasserdampf als Spannungscoëfficient 0,0041 u. s. f.

Andere Beispiele sollen sich auf thermodynamische Vorgänge beziehen.

Erwärmt man 1 g Wasserstoff unter constantem Volumen von 0° bis 100°, so bedarf man so viel Wärme, als genügt, um 242,3 g Wasser von 0° bis 1° zu erwärmen. Für Kohlensäure braucht man nur so viel Wärme, als ausreichen würde, 14,8 g Wasser von 0° bis 1° zu erwärmen. Unter gleichem Drucke betragen diese Wärmen 340, bezw. 19,2 Grammcalorieen.

Dabei ändert sich für Wasserstoff im ersten Falle Energie und Entropie um

$$U_2 - U_1 = 42\,200\,000\ (242{,}3) = 1{,}0225 \,.\, 10^{10},$$
$$S_2 - S_1 = 2{,}423\ (\log 373 - \log 273) = 0{,}7562.$$

Die Logarithmen sind natürliche.

Die Zahl für $U_2 - U_1$ besagt, dass durch die Erwärmung bei constantem Volumen das Gas so viel an Energie gewonnen hat, als genügen würde, etwa 10^{10} absolute Arbeitseinheiten zu leisten. Da ein Gramm ein Centimeter zu heben ungefähr 990 solche Arbeitseinheiten erfordert, so würde man mit dieser Energievermehrung etwa 100 kg 1 m heben können. Um die Bedeutung für die Entropieänderung anzugeben, bemerke man, dass $dQ = \vartheta\, dS$ war; also ist $J\,dS$ gleich einer mechanischen Arbeit dividirt durch eine Temperatur. ϑ ist aber bestimmt durch $U - U_i^{(0)} = C\vartheta = Jc_v\vartheta$, also ist $\vartheta = \frac{U - U_i^{(0)}}{Jc_v}$. Da U eine Arbeitsgrösse ist, und dasselbe von Jc_v gilt, so ist ϑ eine Zahl. Dem-

nach ist die Entropie eine Grösse derselben Art wie eine Wärme, und mit J multiplicirt wie eine mechanische Arbeit. Die Aenderung der Entropie entspricht hiernach etwa $^3/_4$ einer Grammcalorie, was übrigens auch aus der Formel erhellt, denn Logarithmen können nur Zahlen sein.

Bei isopiestischen Aenderungen haben wir für die Energieänderung denselben Betrag, die Entropieänderung wird aber im Verhältniss von $\frac{c_p}{c_v}$ grösser, sie ist für Wasserstoff 1,0612.

Um die Arbeit, welche nur im zweiten Falle in Frage kommt, kennen zu lernen, haben wir erst die Volumenvergrösserung, die das Gramm Wasserstoff erfährt, zu ermitteln.

Zunächst ist

$$v_2 = v_1\ 1{,}3662,$$

also weil

$$v_1 = \frac{1}{0{,}00008955} = 11\,167 \text{ ccm}$$

ist,

$$v_2 - v_1 = 4089{,}4 \text{ ccm}.$$

Diese Zahl ist mit dem Drucke zu multipliciren, gegen den das Gas die Arbeit leistet. Der Druck sei Normaldruck, also gemäss 22) in Abschnitt 22 gleich 1 013 217. Wir erhalten hiernach für die Arbeit $0{,}4143 \cdot 10^{10}$ absolute Arbeitseinheiten. Die Aenderung der inneren und der äusseren Energie ist also

$$1{,}4368 \cdot 10^{10} \text{ absolute Arbeitseinheiten.}$$

Die zugeführte Wärmemenge in mechanischen Einheiten sollte dieselbe Zahl ergeben. Diese Wärmemenge ist

$$Q = 42\,200\,000 \cdot 340{,}0 = 1{,}4348 \cdot 10^{10},$$

was sich von der obigen Zahl procentisch nur wenig unterscheidet und eine neue Bestätigung für die Anwendbarkeit der Theorie bietet, zugleich auch für die Güte der Zahlenwerthe.

Hätte man diese Wärmemenge selbst gemessen — die Mittel dazu sind wohl bekannt — und zu $1{,}4348 \cdot 10^{10}$ gefunden, so wäre c_p die specifische Wärme bei constantem Drucke hieraus zu berechnen, man fände 3,400.

Für einen isothermischen Process wollen wir annehmen, 1 g Wasserstoff, das die Temperatur 0° C. hat und behält und unter Normaldruck steht, werde auf das doppelte Volumen gebracht.

Es ändern sich Volumen und Druck, und zwar ist

$$v_2 - v_1 = 11\,167 \text{ ccm},$$

$$p_2 - p_1 = -\frac{p_1}{2} = -\ 506\,608\ \frac{g}{cm\,sec^2}.$$

Der Druck nimmt während des Vorganges um die Hälfte ab. Die zuzuführende Wärme, die ganz in Arbeit übergeht, beträgt

$$Q = \frac{41444750.273}{42200000} (log\, 2) = 185{,}84 \text{ Gramm-Calorieen.}$$

Die vom Gase geleistete Arbeit ist hiernach $0{,}7843 . 10^{10}$ absolute Arbeitseinheiten, also (populärer) so gross, dass man damit gegen 80 kg 1 m hoch heben könnte. Die Aenderung der inneren Energie ist Null. Die der Entropie $\frac{1}{273}$ vom Q also entsprechend 0,681 Gramm-Calorieen. Die thermodynamischen Potentiale ändern sich wie der Wärmeinhalt, also um 185,84 Gramm-Calorieen, sie sind aber um diesen Betrag gefallen.

Der Sinn dieses Beispiels ist der: Man führt dem Wasserstoffe allmälig Wärme zu, dabei dehnt er sich aus, man regulirt den Druck, gegen den er sich ausdehnt, immer so, dass die Temperatur 0^0 C., 273^0 thermokinetisch, bleibt. Hört man mit der Wärmezufuhr auf, wenn das Volumen gerade auf das Doppelte gestiegen ist, so ist der Druck auf die Hälfte gesunken, hat man 185,84 Gramm-Calorieen Wärme verbraucht, ist die Entropie um 0,681 Gramm-Calorieen gewachsen, eines der thermodynamischen Potentiale um 185,84 Gramm-Calorieen gefallen und hat das Gas $0{,}7843 . 10^{10}$ absolute Arbeitseinheiten geleistet.

Weiter verfolgen wir noch einen adiabatischen Vorgang. 10 Liter Wasserstoff seien in einem mit Hahn versehenen, für Wärme ganz undurchlässigen Behälter unter einen Druck von 10 Normaldrucken comprimirt. Die Temperatur sei 0^0 C. Wir öffnen den Hahn plötzlich, der Wasserstoff stürzt in die Umgebung, wir schliessen den Hahn, messen den Druck des Wasserstoffes im Gefäss und finden ihn noch zu zwei Normaldrucken, wir fragen nach allen anderen Grössen.

Die Gasdichte d_1 am Anfang der Versuche ist 0,0008955, am Ende ist sie bestimmt durch

$$k\, log \frac{d_2}{d_1} = log \frac{1}{5},$$

also ist $d_2 = 0{,}000028201$. Die Temperaturänderung ist $\vartheta_2 - \vartheta_1 = -99{,}62$. Das Gas kühlt sich also dabei um fast 100^0 C. ab. Hätten wir ausser der Druckänderung die berechnete Dichte- oder Temperaturänderung unmittelbar beobachtet, so wären wir zum Werthe für k gelangt. Die vom Gase beim Herausstürzen geleistete Arbeit ist $J c_v (\vartheta_2 - \vartheta_1) = 1{,}0186 . 10^{10}$ absolute Arbeitseinheiten. Eine Aenderung der Entropie tritt nicht ein. Die innere Energie nimmt ab, und zwar um eben so viel, als die geleistete äussere Arbeit beträgt.

Endlich nehmen wir als letztes Beispiel numerischer Rechnungen, und zur Bestätigung der Theorie, die Dissociation und die Bildung des Jodwasserstoffes.

Aus der Gleichung k) in Abschnitt 36 ist das Verhältniss γ' des freien Wasserstoffes zum freien Jodwasserstoff bei Zusammenwirken

chemisch äquivalenter Mengen von Wasserstoff und Joddampf der genannten Gase zu berechnen. Dieser Gleichung zufolge soll γ' vom Gesammtdrucke, unter welchem die Reaction vor sich geht, unabhängig sein. Nach Lemoine[1]) hat nun die Beobachtung der Dissociation reinen Jodwasserstoff (wobei also nothwendig chemisch äquivalente Mengen ins Spiel kommen, abgesehen von der allerdings vorhandenen, aber nur geringfügigen Zersetzung des Joddampfes in zwei Atome) ergeben:

Gesammtdruck Atm.	γ'
4,5	0,24
2,3	0,255
1,0	0,27
0,5	0,25
0,2	0,29

Diese Zahlen für γ' sind einander fast genau gleich, also in der That fast unabhängig vom Drucke, wiewohl dieser bis zum 20fachen seines kleinsten Betrages schwankte. Sie gelten für eine Temperatur von 440° C. = 713 absolute Temperatur. Für die Temperatur 270° = 543 absolute Temperatur fand sich $\gamma' = 0{,}184$. Hieraus ergiebt sich weiter:

$$K = 0{,}0325 \quad \text{für } \vartheta = 713^0,$$
$$K = 0{,}0127 \quad \text{„ } \vartheta = 543^0.$$

Da zufolge 23) in Abschnitt 36

$$K = a e^{-\frac{b}{\vartheta}}$$

ist, so finden wir

$$a = -0{,}6536,$$
$$b = +2138.$$

Planck ermittelte aus neueren Beobachtungen von Bodenstein[2])

$$a = +0{,}1860,$$
$$b = +1300.$$

Das weicht sehr stark von den aus Lemoine's Beobachtungen berechneten Zahlen ab, aber freilich findet Bodenstein für die der ersten Temperatur Lemoine's sehr nahe liegende Temperatur 721 für K den viel kleineren Werth 0,01984 und für die Temperatur 623, welche 80° höher liegt als die zweite der Beobachtungstemperaturen Lemoine's, den wieder viel kleineren Werth 0,01494. Indessen ist

[1]) Ein Theil der folgenden Angaben ist dem Werke von Nernst, Theoretische Chemie, S. 350 ff. entnommen.

[2]) l. c., S. 208.

quantitative Uebereinstimmung in so schwierigen Untersuchungen gar nicht zu erwarten, zumal geringe Fehler schon grossen Einfluss auf die Constanten haben. Jedenfalls ist b positiv, also auch die Wärmetönung positiv. Diese finden wir aus der Gleichung 13_1) in Abschnitt 36

$$\delta Q = \frac{\overline{R}}{J} b,$$

woselbst

$$\frac{\overline{R}}{J} = 1{,}963 \text{ ist; somit wird}$$

$\delta Q =$ 4197 (Gramm-Calorieen) nach Lemoine,

$\delta Q =$ 2552 („ „) „ Bodenstein.

Diese ganze Wärme wird bei der Dissociation von zwei Molekeln (also da das Molekulargewicht von HJ beträgt 127,5, von 255,0 g) Jodwasserstoffgas unabhängig von Druck und Temperatur verbraucht, und zwar lediglich zu dieser Dissociation, da äussere Arbeit bei der Dissociation dieses Gases nicht geleistet wird. Diese Dissociationswärme ist relativ gering. Zersetzt sich z. B. Joddampf selbst, wobei ein Volumen Dampf zwei Volumina des zersetzten Jods giebt, so ist nach den Rechnungen von Planck die ganze Dissociationswärme 32400 Gramm-Calorieen, 3500 Gramm-Calorien kommen hiervon auf die äussere Arbeit, welche die Zersetzungsproducte bei der Ausdehnung auf das doppelte Volumen leisten müssen.

Wenn Joddampf und Wasserstoff in chemisch äquivalenten Mengen zusammentreten und sich zum Theil zu Jodwasserstoff verbinden, ist die für je zwei Molekeln des Jodwasserstoffes frei werdende Wärme der obigen absorbirten gleich, da wieder äussere Arbeit nicht in Betracht kommt. In beiden Fällen handelt es sich nur um Aenderung der inneren Energie, im ersten Falle um Erhöhung, im zweiten Falle um Verringerung. Sind die Gase nicht in äquivalenten Mengen vertreten, so bleibt das Vorige doch bestehen, nur die im Verhältnisse zur ursprünglich vorhandenen Menge verschwundene Menge eines der beiden Gase ist anders zu berechnen, und zwar nach Formel o) in Abschnitt 36 statt nach Formel k) ebenda.

Nernst hat diese Berechnung wiederum für die Versuche von Lemoine ausgeführt und mit den Beobachtungen des Genannten verglichen. Angenommen ist dabei, dass die Temperatur 440° C. betrug, also K den Werth 0,0325 hatte. Ich gebe seine Zahlen unverändert, wiewohl mit einem anderen Werthe für K gerechnet ist (mit 0,0375).

Mit Recht hebt Nernst hervor, wie gut im Durchschnitt die Theorie mit der Erfahrung angesichts der so schwierigen Experimente übereinstimmt.

Anfangsdruck des Wasserstoffes Atm.	Anfangsdruck des Joddampfes dividirt durch Anfangsdruck des Wasserstoffes	Noch freier Wasserstoff dividirt durch ursprünglich vorhandenen	
		beobachtet	berechnet
2,20	1,000	0,240	0,280
2,33	0,784	0,350	0,373
2,33	0,527	0,547	0,534
2,31	0,258	0,774	0,754
1,15	1,000	0,255	0,280
0,47	1,360	0,124	0,184
0,45	1,000	0,260	0,280
0,41	0,623	0,676	0,470
0,45	0,580	0,614	0,497
0,46	0,561	0,600	0,510
0,48	0,526	0,563	0,535
0,48	0,257	0,794	0,756
0,25	1,000	0,450	0,280
0,10	1,000	0,290	0,280

Eine mindestens ebenso gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung bietet die Zersetzung des Stickstofftetroxyds. Berechnet man nach der Formel q_2) für diese Zersetzung die Dichte μ des Gasgemisches im Zustande des Gleichgewichtes, so findet sich bei etwa 50°:

Gesammtdruck mm	Dichte des Gemisches	
	beobachtet	berechnet
0	—	1,590
26,8	1,663	1,665
93,8	1,788	1,782
182,7	1,894	1,901
261,4	1,993	1,977
497,8	2,144	2,143

Die Abhängigkeit vom Drucke tritt also deutlich genug hervor. Noch besser kommt diese Abhängigkeit und zugleich die von der Temperatur in folgender Tabelle (a. f. S.) für Kohlensäure zum Vorschein, die ich gleichfalls nach den auf Grund der Formel p) auf S. 237 ausgeführten Berechnungen von Nernst mittheile.

Die Tabelle zeigt auf das Deutlichste, wie stark bei Gasen mit Condensation (bezw. Dilatation) der wachsende Druck die dissociirende Wirkung zugeführter Wärme hemmt. Als Daten zur Berechnung dienten Nernst die Beobachtungen von Deville, wonach unter dem Drucke von 1 Atmosphäre und der Temperatur 3000° etwa 40 Procent der

Unter 100 Molekeln Kohlensäure sind zerfallen:

Bei der Temperatur °C.	Unter dem Drucke					
	0,001	0,01	0,1	1	10	100
	Atmosphären					
1000	0,7	0,3	0,13	0,06	0,03	0,015
1500	7	3,5	1,7	0,8	0,4	0,2
2000	40	12,5	8	4	3	3,5
2500	81	60	40	19	9	4
3000	94	80	60	40	21	10
3500	96	85	70	53	32	15
4000	97	90	80	63	45	25

Kohlensäure in Sauerstoff und Kohlenoxyd umgewandelt ist und die Kenntniss der specifischen Wärmen der Kohlensäure und ihrer Reactionsproducte, sowie die Verbrennungswärme von Kohlenoxyd, Grössen, die zur Ermittelung der Functionen φ_a dienen (S. 226).

Siebentes Capitel.

Bewegung, Reibung und Wärmeleitung in idealen Gasen. Maxwell's Theorie der Gase.

38. Allgemeine Gleichungen für die Bewegung der Gase.

Die Theorie der Bewegung der Gase fällt an sich in das Gebiet der Mechanik; der Thermodynamik gehört sie insofern an, als die Mechanik Wärmeänderungen nicht berücksichtigt, sondern ihre Gleichungen unter Voraussetzung adiabatischer und isothermischer Verhältnisse ableitet. Nach der Thermodynamik sind freilich Vorgänge, welche zugleich adiabatisch und isothermisch sind, nur möglich, wenn sie zugleich auch isometrisch und isopiestisch verlaufen, also keine Druck- und Dichteänderungen stattfinden, Dichte und Druck nur noch von den Coordinaten, nicht mehr von der Zeit abhängen. Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Erfordernisse ist die Theorie der Bewegung der Gase von Maxwell und Kirchhoff bearbeitet, und zwar in solcher Vollständigkeit und Allgemeinheit, dass den Nachkommen kaum etwas anderes übrig gelassen ist, als Erleichterungen einzuführen, welche die Schwierigkeit ihrer Analyse überwinden helfen, die sich auch meist nur auf Kosten der Kürze erzielen lassen und als die Bedeutung der von ihnen gewonnenen Ergebnisse schärfer zu umgrenzen. Maxwell verdanken wir die Schaffung einer auf kinetischer Grundlage beruhenden Theorie, Kirchhoff hat sich an die Betrachtungen der Mechanik angeschlossen. Ich stelle erst Kirchhoff's Theorie dar und schliesse mich überall an seine nunmehr classisch gewordene Bezeichnungsweise an.

Die in der Mechanik für die Bewegung der Gase abgeleiteten Gleichungen gelten auch hier, wenn nur die Bewegungen nicht übermässig rasch geschehen. Sind also x, y, z die Coordinaten, u, v, w, μ die Geschwindigkeitscomponenten und die Dichte eines Gastheilchens, bedeuten X, Y, Z die Componenten äusserer auf eine Masseneinheit, die sich an der von dem Theilchen eingenommenen Stelle befindet, wirkender

Kräfte und geben X_x, Y_x, Z_x die Componenten des Druckes, welche auf die Oberfläche des Theilchens wirken, da wo diese senkrecht zur x-Axe steht, und haben X_y, Y_y, Z_y; X_z, Y_z, Z_z die nämliche Bedeutung für Stellen der Oberfläche des Theilchens, da wo sie senkrecht zur y-Axe bezw. z-Axe verläuft, so gelten, falls t die Zeit ist, wo sich das Theilchen auch im Laufe der Zeit aufhält, für dieses Theilchen stets die Gleichungen

$$1) \qquad \begin{aligned} \mu \frac{du}{dt} &= \mu X - \frac{\partial X_x}{\partial x} - \frac{\partial X_y}{\partial y} - \frac{\partial X_z}{\partial z}, \\ \mu \frac{dv}{dt} &= \mu Y - \frac{\partial Y_x}{\partial x} - \frac{\partial Y_y}{\partial y} - \frac{\partial Y_z}{\partial z}, \\ \mu \frac{dw}{dt} &= \mu Z - \frac{\partial Z_x}{\partial x} - \frac{\partial Z_y}{\partial y} - \frac{\partial Z_z}{\partial z}, \end{aligned}$$

$$2) \qquad \frac{d\mu}{dt} = -\mu\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right).$$

Die Gleichung unter 2) heisst die Continuitätsgleichung, sie besagt, dass, wie auch ein Raumelement sich ändern mag, die Masse darin ungeändert bleibt, Grösse und Dichte der Substanz ändern sich, nicht ihre Menge.

Ausserdem bestehen die Beziehungen

$$3) \qquad X_y = Y_x, \quad X_z = Z_x, \quad Y_z = Z_y.$$

Die X_x u. s. f. sind als Druckcomponenten bezeichnet. Sie können jedoch die Componenten von Reibungskräften mit enthalten, denn nach einem Principe, welches Newton aufgestellt hat, und welches sich in der Erfahrung bewährt hat, kann man die Wirkung von Reibungskräften so behandeln wie die von wirklichen Druckkräften. Man setzt gewöhnlich, Newton's Angaben hierüber verallgemeinernd,

$$4) \qquad \begin{aligned} X_x &= p - 2\varrho \frac{\partial u}{\partial x} + 2\varrho'\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = p - 2\varrho \frac{\partial u}{\partial x} \\ &\qquad - 2\varrho' \frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt}, \\ Y_y &= p - 2\varrho \frac{\partial v}{\partial y} + 2\varrho'\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = p - 2\varrho \frac{\partial v}{\partial y} \\ &\qquad - 2\varrho' \frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt}, \\ Z_z &= p - 2\varrho \frac{\partial w}{\partial z} + 2\varrho'\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = p - 2\varrho \frac{\partial w}{\partial z} \\ &\qquad - 2\varrho' \frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt}, \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
X_y &= -\varrho\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)=Y_x,\\
Y_z &= -\varrho\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right)=Z_y,\\
Z_x &= -\varrho\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)=X_z.
\end{aligned}
\tag{4}
$$

p bedeutet den Druck auf eine Flächeneinheit der Oberfläche des Massentheilchens, wenn dieses an der Stelle, an der es sich befindet, in Ruhe verharrt, es ist der statische Druck. Die anderen Grössen sind nicht sowohl von den Geschwindigkeiten selbst als — dem erwähnten Newton'schen Principe entsprechend — von deren relativen Werthen gegen Geschwindigkeiten in der Umgebung abhängig. ϱ und ϱ' sind Constanten, abhängig von der Natur der Flüssigkeit.

Der Gesammtdruck, den ein Flächenelement dS des Theilchens erfährt, hat für Flächeneinheit zu Componenten

$$
\begin{aligned}
X_n &= [X_x\cos(n,x)+X_y\cos(n,y)+X_z\cos(n,z)],\\
Y_n &= [Y_x\cos(n,x)+Y_y\cos(n,y)+Y_z\cos(n,z)],\\
Z_n &= [Z_x\cos(n,x)+Z_y\cos(n,y)+Z_z\cos(n,z)].
\end{aligned}
\tag{5}
$$

Nennen wir N_x, N_y, N_z die Componenten des normal zu dS wirkenden Druckes, so ist, bezogen auf Flächeneinheit:

$$
\begin{aligned}
N_x &= [X_n\cos(n,x)+Y_n\cos(n,y)+Z_n\cos(n,z)]\cos(n,x),\\
N_y &= [X_n\cos(n,y)+Y_n\cos(n,y)+Z_n\cos(n,z)]\cos(n,y),\\
N_z &= [X_n\cos(n,z)+Y_n\cos(n,y)+Z_n\cos(n,z)]\cos(n,z),
\end{aligned}
\tag{6}
$$

und der Normaldruck selbst ist

$$
N=[X_n\cos(n,x)+Y_n\cos(n,y)+Z_n\cos(n,z)]. \tag{7}
$$

n deutet überall die nach innen gerechnete Richtung der Normale an der betreffenden Stelle.

Die Componenten des Tangentialdruckes sind

$$
\begin{aligned}
T_x &= X_n - N_x,\\
T_y &= Y_n - N_y,\\
T_z &= Z_n - N_z.
\end{aligned}
\tag{8}
$$

Die Gleichungen gelten überall in dem Gase.

An der Begrenzung sind noch besondere, theils die Continuität, theils die physikalische Möglichkeit der Bewegung wahrende Bedingungen zu erfüllen. Zunächst darf daselbst senkrecht keine relative Bewegung stattfinden, sonst wäre die Begrenzung keine solche, also muss, wenn u_0, v_0, w_0; u_0', v_0', w_0' die Geschwindigkeitscomponenten zu beiden Seiten der Begrenzung bedeuten, sein

$$
(u_0-u_0')\cos(n,x)+(v_0-v_0')\cos(n,y)+(w_0-w_0')\cos(n,z)=0. \tag{9}
$$

Ferner müssen die Componenten der relativen Druckkräfte zu beiden Seiten einander gleich sein — was ja überall stattfindet, also ist daselbst

10) $$X_n = X_n', \quad Y_n = Y_n', \quad Z_n = Z_n'.$$

Sodann ist, wenn die durch die Grenzfläche vom Gase geschiedene Substanz in Ruhe verharrt,

11_1) $$u_0' = v_0' = w_0' = 0.$$

Bewegt sie sich aber ebenfalls, so könnten die $X_x \ldots$ unendliche Werthe an derselben erhalten, wenn für sie ϱ unendlich wäre, was bei festen Körpern der Fall ist. Es muss also alsdann

11_2) $$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} = 0$$

sein.

Endlich wird noch hypothetisch angenommen, dass, wenn an der Grenzfläche die relativen Bewegungen zu beiden Seiten endliche Componenten-Differenzen ergeben, die tangentialen Druckcomponenten diesen relativen Bewegungen proportional sind, das heisst zugleich mit diesen relativen Bewegungen verschwinden. In der That muss, wenn dort Reibung stattfindet, diese tangential wirken, weil normal eine relative Bewegung nicht stattfindet, und die Annahme ist wiederum ein Ausdruck für den Newton'schen Satz.

Zufolge 6) und 8) hätten wir hiernach an der Grenzfläche

12)
$$\begin{aligned} X_n - [X_n \cos(n,x) + Y_n \cos(n,y) + Z_n \cos(n,z)] \cos(n,x) &= \lambda (u_0' - u_0), \\ Y_n - [X_n \cos(n,x) + Y_n \cos(n,y) + Z_n \cos(n,z)] \cos(n,y) &= \lambda (v_0' - v_0), \\ Z_n - [X_n \cos(n,x) + Y_n \cos(n,y) + Z_n \cos(n,z)] \cos(n,z) &= \lambda (w_0' - w_0). \end{aligned}$$

Die physikalische Bedeutung der einzelnen Grössen ϱ, ϱ', λ werden wir später kennen lernen.

Hinzuzufügen ist noch, dass, da die Gleichungen fünf Variabeln enthalten, u, v, w, μ und p, dagegen nur vier Differentialgleichungen, dass noch eine Beziehung zwischen p und μ stattfinden muss; zwischen diesen Grössen gerade, weil diese auch verbleiben, wenn u, v, w Null sind. Bei idealen Gasen ist diese Beziehung durch das Boyle'sche Gesetz gegeben

13) $$p = a\mu,$$

wo a ein der Temperatur proportionaler Factor ist.

Wenn das Gas ruht, ist

$$\tfrac{1}{3}(X_x + Y_y + Z_z) = p$$

und zugleich ist nach einer Rechnung, die genau so auszuführen ist wie die S. 130 angegebenen, in den früher benutzten Symbolen

$$X_x = N\mu\overline{\xi^2}, \quad Y_y = N\mu\overline{\eta^2}, \quad Z_z = N\mu\overline{\zeta^2},$$

woraus die bekannte Formel

$$p = \frac{1}{3} N\mu(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) = \frac{1}{3} N\mu\overline{\psi^2}$$

folgt. Bewegt sich das Gas, so gelten diese Gleichungen nicht mehr streng, wenn jedoch die Bewegung im Verhältniss zu der sehr raschen Molekularbewegung langsam genug geschieht, können wir die Beziehungen für die X_x, Y_y, Z_z immer noch beibehalten. Nun ist aber

$$3p = X_x + Y_y + Z_z + (2\varrho - 6\varrho')\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

somit führt die kinetische Gastheorie zu der Annahme, dass man für nicht zu rasche Bewegungen in den Gleichungen für die Druckcomponenten

$$14_1) \qquad \varrho' = \frac{1}{3}\varrho$$

setzen darf, was später geschehen soll. Indessen gilt dieses, wie ich beweisen werde, nur für einatomige Gase, für mehratomige finde ich

$$14_2) \qquad \varrho' = \frac{3-k}{4}\varrho,$$

wo $k = \frac{c_p}{c_v}$ ist.

Soweit gilt die Theorie, abgesehen von allen Wärmevorgängen. Finden solche Vorgänge ausserdem statt, so bleiben zwar alle Gleichungen bestehen, es kommen aber noch die durch diese Vorgänge bedingten hinzu. Zunächst muss, wo das Theilchen auch weilen mag, für dasselbe

$$15) \qquad dQ = dU dm + dW$$

sein. Bewegt sich das Gas, so enthält dW nicht allein die Arbeit der Kräfte, sondern auch die kinetische Energie der Bewegung. Der letztere Theil ist sofort angegeben, er beträgt

$$16) \qquad dW_1 = \frac{dm}{2} d(u^2 + v^2 + w^2),$$

wo dm die Masse des Gastheilchens bedeutet, die natürlich unveränderlich ist. Der von den Kräften herrührende Theil ist nach den Lehren der Mechanik

$$17) \quad dW_2 = -dm\,dt(Xu + Yv + Zw) - dS\,dt(X_n u + Y_n v + Z_n w).$$

Multipliciren wir aber die Gleichungen unter 1) mit

$$dt\,\frac{dm}{\mu}\,u, \qquad dt\,\frac{dm}{\mu}\,v, \qquad dt\,\frac{dm}{\mu}\,w,$$

addiren und integriren über irgend einen Theil des Gases, so wird, indem $d\tau$ den Raum, den dm ausfüllt, bezeichnet

$$18_1)\quad \iiint \frac{dm}{2}\,\frac{d}{dt}\,(u^2+v^2+w^2)\,dt = \iiint dm\,dt\,(Xu+Yv+Zw)$$
$$- \iiint dt\left(\frac{\partial X_x}{\partial x}\,u + \frac{\partial Y_x}{\partial y}\,v + \frac{\partial Z_x}{\partial x}\,w\right)d\tau$$
$$- \iiint dt\left(\frac{\partial X_y}{\partial y}\,u + \frac{\partial Y_y}{\partial y}\,v + \frac{\partial Z_y}{\partial y}\,w\right)d\tau$$
$$- \iiint dt\left(\frac{\partial X_z}{\partial z}\,u + \frac{\partial Y_z}{\partial z}\,v + \frac{\partial Z_z}{\partial z}\,w\right)d\tau,$$

also werden, weil allgemein

$$\iiint \frac{\partial \psi}{\partial x}\,d\tau = -\iint \psi \cos(n,x)\,dS$$

ist, woselbst dS ein Element der Oberfläche des Raumes, über den integrirt werden soll, ist und n die nach dem Inneren des Raumes an dS gezogene Normale bedeutet, die drei letzten dreifachen Integrale gleich

$$+ \iint dS\,\{[X_x\cos(n,x) + X_y\cos(n,y) + X_z\cos(n,z)]\,u$$
$$+ [Y_x\cos(n,x) + Y_y\cos(n,y) + Y_z\cos(n,z)]\,v$$
$$+ [Z_x\cos(n,x) + Z_y\cos(n,y) + Z_z\cos(n,z)]\,w\}\,dt,$$
$$+ \iiint d\tau\left\{X_x\frac{\partial u}{\partial x} + X_y\frac{\partial v}{\partial x} + X_z\frac{\partial w}{\partial x} + Y_x\frac{\partial u}{\partial y} + Y_y\frac{\partial v}{\partial y}\right.$$
$$\left. + Y_z\frac{\partial w}{\partial y} + Z_x\frac{\partial u}{\partial z} + Z_y\frac{\partial v}{\partial z} + Z_z\frac{\partial w}{\partial z}\right\}dt$$

oder zufolge der Gleichungen unter 2) und 5) und 17), sofern der Raum τ nirgend an die Oberfläche des Gases reicht

$$18_2)\quad \iiint \frac{dm}{2}\,\frac{d}{dt}\,(u^2+v^2+w^2)\,dt = -\iiint dW_2 + \iiint d\tau\,dt$$
$$\left\{X_x\frac{\partial u}{\partial x} + Y_y\frac{\partial v}{\partial y} + Z_z\frac{\partial w}{\partial z} + X_y\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right) + Y_z\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right)\right.$$
$$\left. + Z_x\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)\right\}.$$

Nunmehr können wir die Integralzeichen fortlassen, da die Ausdrücke, Unstetigkeiten ausgeschlossen, gelten müssen, wie klein auch der Raum, über den zu integriren ist, sein mag, und erhalten so

$$19_1)\quad dW_1 + dW_2 = \Big[X_x \frac{\partial u}{\partial x} + Y_y \frac{\partial v}{\partial y} + Z_z \frac{\partial w}{\partial z}$$
$$+ X_y \Big(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\Big) + Y_z \Big(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\Big) + Z_x \Big(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\Big)\Big] d\tau\, dt.$$

Hierin sind noch die Werthe der Druckcomponenten einzuführen; indem wir beachten, dass

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt}$$

ist, erhalten wir

$$19_2)\quad dW = dW_1 + dW_2 =$$
$$-\Big\{\frac{p}{\mu}\frac{d\mu}{dt} + 2\varrho\Big[\Big(\frac{\partial u}{\partial x}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial v}{\partial y}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial w}{\partial z}\Big)^2\Big] - 2\varrho'\Big(\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt}\Big)^2$$
$$+ \varrho\Big[\Big(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\Big)^2 + \Big(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\Big)^2\Big]\Big\} dt\, d\tau.$$

Dieses vermehrt um $dU\,dm$ ist also gleich $J dQ$. Alle Wärme nun, die dem Theilchen zugeführt wird, muss durch seine Oberfläche gehen. Ist dS ein Element dieser Oberfläche, ϑ die Temperatur daselbst, so giebt nach einem bekannten, auf die Bewegung in Körpern sich beziehenden Gesetz von Fourier für isotrope Körper, als welche Gase stets sind

$$-dt \iint \bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial n} dS$$

die Wärmemenge an, welche in der Zeit dt durch die Oberfläche in ein Raumelement eindringen kann, und aus der Umgebung eindringt, falls von dS bis zu einer Entfernung ∂n auf der (nach aussen als negativ gerechneten) Normale die Temperatur um $\partial\vartheta$ anwächst und die Leitungsfähigkeit der Substanz für Wärme $\bar{k}$ ist. Dieses ist nun, wofern das Theilchen sich nicht an der Begrenzung befindet, wo die Wärmezuführung nicht mehr durch Leitung zu geschehen braucht, das dQ, also wird

$$20_1)\qquad dQ = -dt \iint \bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial n} dS$$

oder nach einem Satze, den wir schon oft angewandt haben

$$20_2)\qquad dQ = dt\, d\tau \left(\frac{\partial \bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial y}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}}{\partial z}\right).$$

Nun ist noch $dU\,dm$ anzugeben. Nach den Gleichungen unter H) und I) in Abschnitt 16 haben wir

$$dU\,dm = \Big(Jc_v \frac{d\vartheta}{dt} dm + \mu(Jc_\vartheta - p)\frac{d\tau}{dt}\Big) dt.$$

Hierin ist noch

$$d\tau = d\left(\frac{dm}{\mu}\right) = -\frac{dm}{\mu^2}\,d\mu,$$

also

$$dU\,dm = \left(Jc_v\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{Jc_\vartheta - p}{\mu^2}\frac{d\mu}{dt}\right)\mu\,dt\,d\tau,$$

$$\frac{\partial\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}}{\partial y} + \frac{\partial\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}}{\partial z} = \left(Jc_v\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{Jc_\vartheta - p}{\mu^2}\frac{d\mu}{dt}\right)\mu$$
$$-\left\{\frac{p}{\mu}\frac{d\mu}{dt} + 2\varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] - 2\varrho'\frac{1}{\mu}\left(\frac{d\mu}{dt}\right)^2\right.$$
$$\left. + \varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right]\right\},$$

somit

$$21)\quad Jc_v\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{Jc_\vartheta}{\mu^2}\frac{d\mu}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}}{\partial y} + \frac{\partial\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}}{\partial z}\right.$$
$$+ 2\varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] - \frac{2\varrho'}{\mu^2}\left(\frac{d\mu}{dt}\right)^2 + \varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2\right.$$
$$\left.\left. + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\right]\right).$$

Diese Gleichung [1]) vertritt die Stelle des gewöhnlichen Princips der Erhaltung der Energie in der Mechanik. Sie gilt für alle Stellen im Inneren des Gases. Ausserdem darf die Temperatur an keiner Stelle im Inneren endliche Sprünge erfahren. Das gilt auch an der Oberfläche, wir haben also dort

$$22)\qquad (\vartheta) = (\vartheta)',$$

wenn (ϑ), $(\vartheta)'$ die Temperaturen in zwei durch die Oberfläche geschiedenen, aber unendlich benachbarten Punkten bedeutet. Weiter ist zu beachten, dass an der Oberfläche auch die Transformation der

---

[1]) Statt der Grösse $\frac{Jc_\vartheta}{\mu^2}$ hat Kirchhoff eine andere mit M bezeichnete, welche nach ihm gleich ist

$$M = J(c_p - c_v)\frac{\frac{\partial p}{\partial\mu}}{\frac{\partial p}{\partial\vartheta}}.$$

Mit Hülfe der Gleichungen 58) und 61) in Abschnitt 16 wird sich der Leser leicht überzeugen, dass dieses M gleich $\frac{Jc_\vartheta}{\mu^2}$ ist.

dreifachen Integrale im Ausdrucke 18_1) in zweifache und dreifache und ebenso die des zweifachen Integrals in 20_1) in ein dreifaches nicht ohne Weiteres gilt.

Liegt aber der Raum τ zum Theil im Gase, zum Theil ausserhalb desselben, so kann man ihn als aus zwei Theilen bestehend ansehen, deren einer ganz dem Gase, deren anderer ganz der Umgebung angehört; das Stück der Grenzfläche, das sie scheidet, haben sie gemeinschaftlich. Man kann nun die Transformation für jeden dieser beiden Räume in der üblichen Weise vornehmen und dann die Ergebnisse zu einem Ganzen addiren. Beachtet man dabei, dass die Normale an dem den beiden Räumen zugehörigen Flächenstück für den einen Raum entgegengerichtet sein muss wie für den anderen, so sieht man leicht ein, dass die Transformation für 18_1) noch die Hinzufügung der Grösse

$$dt \iint dS\,[X_n(u'_0 - u_0) + Y_n(v'_0 - v_0) + Z_n(w'_0 - w_0)]$$

erfordert, die des Ausdruckes 20_1) die Hinzufügung von

$$dt \iint dS \left(\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial n} - \bar{k}'\frac{\partial \vartheta'}{\partial n}\right)$$

und diese beiden rechts und links hinzugefügten Theile müssen nun für sich einander gleich sein, da sie mit Flächenelementen multiplicirt sind, jene aber, die wir schon kennen, mit Raumelementen. Also haben wir, weil die Transformationen von der Grösse der Elemente nicht abhängen:

$$23_1)\quad \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial n} - \bar{k}'\frac{\partial \vartheta'}{\partial n} = X_n(u_0 - u_0') + Y_n(v_0 - v_0') + Z_n(w_0 - w_0').$$

Die gestrichelten Buchstaben beziehen sich auf die Werthe der Grössen in der Umgebung in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche an der betreffenden Stelle. Setzen wir in 23_1) für die X_n, Y_n, Z_n ihre für die Oberfläche geltenden, aus den Gleichungen 12) zu entnehmenden Werthe, so geht die rechte Seite über in

$$[(u_0 - u_0')\cos(n,x) + (v_0 - v_0')\cos(n,y) + (w_0 - w_0')\cos(n,z)]$$
$$[X_n\cos(n,x) + Y_n\cos(n,y) + Z_n\cos(n,z)] + \lambda[(u_0 - u_0')^2 + (v_0 - v_0')^2 + (w_0 - w_0')^2].$$

Der erste Factor der ersten Zeile ist aber an der Grenzfläche gemäss 9) gleich Null und da der zweite als Druckgrösse endlich sein muss, bleibt nur die mit λ multiplicirte Grösse stehen. Es wird also

$$23_2)\quad \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial n} - k'\frac{\partial \vartheta'}{\partial n} = \lambda[(u_0 - u_0')^2 + (v_0 - v_0')^2 + (w_0 - w_0')^2].$$

Der Complex der hier vorgeführten Gleichungen bildet die Gesammtheit der Kirchhoff'schen Theorie von der Bewegung, Reibung und Wärmeleitung der Gase unter Berücksichtigung thermodynamischer Vorgänge. Die Gleichungen gelten, abgesehen von der isothermischen

Zustandsgleichung 13) ebenso für tropfbare Flüssigkeiten, 13) ist dann eben durch die isothermische Zustandsgleichung dieser Flüssigkeiten zu ersetzen. Die eigentlichen Bewegungsgleichungen sind die Gleichungen unter 1), 2), 3), 4), 13), 21), die Gleichungen 9), 10), 11), 12), 22), 23) stellen die an der Oberfläche des Gases zu erfüllenden Bedingungen dar. Die zu bestimmenden Grössen sind an Zahl 6, nämlich $u, v, w, p, \mu, \vartheta$, so viel als Bewegungsgleichungen da sind. Andere Grössen sind $\varrho, \varrho', \lambda, \bar{k}, \bar{k}', c_v, c_\mathfrak{z}$.

Bei der Anwendung der Gleichungen ist nun zu beachten, dass u, v, w, μ sich nicht allein deshalb ändern können, weil das Theilchen seine Lage wechselt (die Coordinaten), sondern auch weil die Geschwindigkeit überhaupt, unabhängig von der Lagenveränderung, mit der Zeit variirt, somit ist, wenn q eine der Grössen $u, v, w, \mu, p, \vartheta$ bezeichnet

$$24) \quad \frac{dq}{dt} = \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} u + \frac{\partial q}{\partial y} v + \frac{\partial q}{\partial z} w, \quad q = u, v, w, \mu, p, \vartheta.$$

Ferner haben wir, indem

$$25) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \sigma$$

gesetzt wird:

$$\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} = \frac{\partial p}{\partial x} - \varrho\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) - \varrho\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x\,\partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x\,\partial z}\right) + 2\varrho'\frac{\partial \sigma}{\partial x},$$

oder

$$\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} = \frac{\partial p}{\partial x} - \varrho\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) - \varrho\frac{\partial \sigma}{\partial x} + 2\varrho'\frac{\partial \sigma}{\partial x}.$$

In ähnlicher Weise sind alle anderen entsprechenden Grössen zu bilden. Setzt man hiernach zur Abkürzung noch

$$26) \quad \Delta q = \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 q}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 q}{\partial z^2}, \quad q = u, v, w,$$

$$27) \quad (2\varrho' - \varrho) = \varrho^*,$$

so gehen also die Bewegungsgleichungen über in

$$28) \quad \begin{aligned} \mu\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right) &= \mu X - \frac{\partial p}{\partial x} + \varrho\Delta u - \varrho^*\frac{\partial \sigma}{\partial x}, \\ \mu\left(\frac{\partial v}{\partial t} + u\frac{\partial v}{\partial x} + v\frac{\partial v}{\partial y} + w\frac{\partial v}{\partial z}\right) &= \mu Y - \frac{\partial p}{\partial y} + \varrho\Delta v - \varrho^*\frac{\partial \sigma}{\partial y}, \end{aligned}$$

$$\mu\left(\frac{\partial w}{\partial t}+u\frac{\partial w}{\partial x}+v\frac{\partial w}{\partial y}+w\frac{\partial w}{\partial z}\right)=\mu Z-\frac{\partial p}{\partial z}+\varrho\Delta w-\varrho^*\frac{\partial \sigma}{\partial z},$$

28)

$$\frac{\partial \mu}{\partial t}+u\frac{\partial \mu}{\partial x}+v\frac{\partial \mu}{\partial y}+w\frac{\partial \mu}{\partial z}=-\mu\sigma,$$

Gleichungen, die ich der Vollständigkeit wegen anzuführen nicht unterlassen wollte.

Die Bewegung der Gase hat an dieser Stelle nur so weit Interesse, als sie mit thermodynamischen Vorgängen in Verbindung steht. Um jedoch die Bedeutung der in den Gleichungen vertretenen Grössen λ und ϱ zur Erscheinung kommen zu lassen, betrachte ich erst einen Fall ohne Rücksicht auf Wärmevorgänge.

Es sei eine Gasmasse gegeben, die sich nach oben und horizontal nach allen Richtungen ins Unendliche erstreckt, nach unten sei sie von einer festen, ruhenden Ebene begrenzt. Die Masse befinde sich in stationärer, das heisst mit der Zeit unveränderlicher Bewegung, und zwar sei die Bewegung überall parallel zur Unterlage gerichtet und in jeder Schicht überall die nämliche. Wärmezufuhr finde nicht statt.

Wir wählen die Bewegungsrichtung zur Axe der x, die Axe der z soll senkrecht nach oben führen, die xy-Ebene soll in die ebene Unterlage fallen. Dann ist, da die Bewegung auch stationär sein soll, und die Gleichungen 1) unmittelbar Anwendung finden:

$$v=w=0,\quad \frac{du}{dt}=0,\quad Z=-g,$$

wo g die beschleunigende Kraft der Schwere bedeutet. In horizontaler Richtung sollen überhaupt keine Kräfte wirken. Das giebt noch

$$X=Y=0.$$

Ferner soll in horizontaler Richtung die Bewegung überall die nämliche sein, also soll u von x unabhängig sein, dagegen kann u von z, der Höhe über der Unterlage, abhängen. Hiernach ist

$$\frac{d\mu}{dt}=0,\ X_x=Y_y=Z_z=p,\ X_y=Y_z=0,\ Z_x=-\varrho\frac{\partial u}{\partial z}=X_z.$$

Für jede zu der Grenzebene parallele Ebene ist

$$X_n=X_z=-\varrho\frac{\partial u}{\partial z},\quad Y_n=0,\quad Z_n=Z_z=p,$$

weil $\cos(n,x)=\cos(n,y)=0$, $\cos(n,z)=1$ ist.

Die Gleichungen unter 1) erfordern also

$$0=-\frac{\partial p}{\partial x}-\varrho\frac{\partial^2 u}{\partial z^2},$$

$$0=-\frac{\partial p}{\partial y},$$

$$0=-\mu g-\frac{\partial p}{\partial z}.$$

Da Wärmeänderungen und Temperaturverschiedenheiten nicht in Frage kommen sollen, ist nach dem Boyle'schen Gesetz [Gleichung 13)]

$$p = a\mu, \quad \mu = \frac{1}{a}\, p,$$

somit giebt die letzte Gleichung

$$p = \alpha e^{-\frac{z g}{a}}.$$

Der Druck nimmt in geometrischer Progression ab, wenn die Höhe in arithmetischer Progression wächst, und zwar so, wie wenn das Gas überhaupt ruhte. Von y kann p nicht abhängen wegen der zweiten Gleichung $\frac{\partial p}{\partial y} = 0$. Die erste Gleichung liesse noch eine lineare Abhängigkeit von x zu; allein wenn auch $u = 0$ wäre, das Gas also sich gar nicht bewegte, wäre $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$, und da die Einführung von u hinsichtlich der Grösse x nichts ändert, weil ja u gar nicht von x abhängt, muss überhaupt $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ sein, und α ist constant. Nun giebt die erste Gleichung

$$u = a' z + b.$$

An der Unterlage ist $z = 0$ also

$$u_0 = b.$$

Wir haben noch den Bedingungen an dieser Unterlage zu genügen. Die Bedingung 9) ist von selbst erfüllt, weil die v und w Null sind und $\cos(n, x) = 0$ ist. Die Bedingung unter 10) lässt die Werthe der Druckcomponenten in der Unterlage ermitteln, nämlich

$$X_n' = X_n = -\varrho \frac{\partial u}{\partial z} = -a'\varrho, \; Y_n' = Y_n = 0,$$

$$Z_n' = Z_n = p_{z=0} = \alpha.$$

Von den Gleichungen unter 11) sind die unter 11_1) identisch erfüllt, weil die Unterlage sich nicht bewegen soll. Die Gleichungen unter 12) geben

$$X_n = -\lambda u_0, \quad Y_n = 0, \quad Z_n = p_{z=0} = \alpha.$$

Hiernach wird

$$\lambda u_0 = a'\varrho,$$

also

$$a' = \frac{\lambda u_0}{\varrho}$$

und

$$u = \frac{\lambda u_0}{\varrho}\, z + u_0.$$

Wäre λ unendlich gross, so müsste u_0 unendlich klein sein, zwischen λ und u_0 besteht also in sofern eine Beziehung, als eines sich reciprok wie das andere verhält, λ ist also eine Art Widerstand, den die Unterlage der Bewegung der sie unmittelbar berührenden Gastheilchen entgegensetzt. Sie bestimmt die Reibung der Gastheilchen gegen die Unterlage, die äussere Reibung, und ist der Coëfficient dieser äusseren Reibung. Ferner haben wir für zwei Punkte, die über einander im Abstande dz sich befinden, als relative Geschwindigkeit

$$du = \frac{\lambda u_0}{\varrho} dz,$$

also wächst die relative Geschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen, wenn ϱ abnimmt, und nimmt ab, wenn ϱ wächst, somit ist ϱ nichts Anderes als der Coëfficient der inneren Reibung des Gases.

Ein zweites, nunmehr auch auf Wärmebewegungen sich beziehendes Beispiel sei folgendes: Ein Gas ströme stationär in einer langen horizontal verlaufenden Röhre vom Radius R, und zwar nur in deren Richtung und symmetrisch zu ihrer Axe. Die Axe der Röhre nehmen wir zur x-Axe, es ist dann wieder nur u von Null verschieden. $\frac{\partial u}{\partial x}$ bleibt als solches bestehen. Nennen wir den Abstand eines Gastheilchens von der Axe der Röhre r, so kann u nur von x und r abhängen, somit ist

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y}, \quad \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z},$$

aber es ist $z^2 + y^2 = r^2$, somit

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial u}{\partial r}\frac{y}{r}, \quad \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial u}{\partial r}\frac{z}{r}.$$

Hieraus folgt weiter

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\frac{y^2}{r^2} + \frac{\partial u}{\partial r}\frac{1}{r} - \frac{\partial u}{\partial r}\frac{y^2}{r^3}, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 u z^2}{\partial r^2 r^2} + \frac{\partial u}{\partial r}\frac{1}{r} - \frac{\partial u z^2}{\partial r r^3}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\frac{yz}{r^2} - \frac{\partial u}{\partial r}\frac{yz}{r^3}$$

und wir erhalten

$$X_x = p - (2\varrho - 2\varrho')\frac{\partial u}{\partial x},$$

$$Y_y = p + 2\varrho'\frac{\partial u}{\partial x},$$

$$Z_z = p + 2\varrho'\frac{\partial u}{\partial x},$$

$$X_y = -\varrho \frac{\partial u}{\partial r} \frac{y}{r},$$
$$Y_z = 0,$$
$$Z_x = -\varrho \frac{\partial u}{\partial r} \frac{z}{r}.$$

Woraus noch folgt:

$$X_n = -\varrho \frac{\partial u}{\partial r},$$
$$Y_n = \left(p + 2\varrho' \frac{\partial u}{\partial x}\right) \frac{y}{r},$$
$$Z_n = \left(p + 2\varrho' \frac{\partial u}{\partial x}\right) \frac{z}{r},$$
$$N = p + 2\varrho' \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Von äusseren Kräften, auch von der Schwerkraft, sehen wir ganz ab.

Zufolge der Gleichungen 28) ist für die erste Bewegungsgleichung nunmehr

$$\mu u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \varrho \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \frac{y^2 + z^2}{r^2} + 2 \frac{\partial u}{\partial r} \frac{1}{r} - \frac{\partial u}{\partial r} \left(\frac{y^2 + z^2}{r^3}\right)\right] - (2\varrho' - \varrho) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Der Factor von ϱ reducirt sich auf

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r}\right).$$

In ähnlicher Weise sind die anderen Bewegungsgleichungen zu bilden, und es kommt hiernach

a) $$\mu u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} + (2\varrho - 2\varrho') \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \varrho \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \varrho \frac{\partial u}{\partial r} \frac{1}{r},$$

b) $$0 = -\frac{\partial p}{\partial y} + \varrho \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial r} \frac{y}{r} - 2\varrho' \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial r} \frac{y}{r},$$

c) $$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} + \varrho \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial r} \frac{z}{r} - 2\varrho' \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial r} \frac{z}{r},$$

d) $$u \frac{\partial \mu}{\partial x} = -\mu \frac{\partial u}{\partial x},$$

e) $$Jc_v \frac{d\vartheta}{dt} - Jc_\vartheta \frac{1}{\mu^2} \frac{d\mu}{dt} = \frac{1}{\mu} \left\{(2\varrho - 2\varrho') \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \varrho \left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 + \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}\right)\right\},$$

wobei zu beachten ist, dass

$$\text{f)} \quad \frac{d\vartheta}{dt} = u\,\frac{\partial\vartheta}{\partial x}, \quad \frac{d\mu}{dt} = u\,\frac{\partial\mu}{\partial x}$$

ist.

Um die thermodynamische Gleichung e) zur Anwendung bringen zu können, ist Folgendes zu beachten: Die Gase sind schlechte Wärmeleiter, die Bewegung muss schon sehr langsam vor sich gehen, wenn ein Theilchen von seinen Nachbarn oder von der Umgebung Wärme aufnehmen soll; letzteres ist, wenn das Theilchen sehr nahe der Wandung zieht, eher der Fall als ersteres. Ist also die Röhre sehr eng, so werden die Bewegungen des Gases unter dem Gesichtspunkte isothermischer Processe zu betrachten sein, ist sie aber hinlänglich weit, wobei sie immer noch eng genug sein kann, so werden adiabatische Processe in Anspruch zu nehmen sein; die Bedingungen können ersetzt werden durch sehr langsame und rasche Bewegung. In beiden Fällen aber verhält sich ein Theilchen thermodynamisch auf seiner Bahn so, als ob es ruhte. Nimmt man hiernach zunächst $\bar{k} = 0$, so wird die Gleichung e) also

$$Jc_v\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{Jc_\vartheta}{\mu^2}\frac{d\mu}{dt} = \frac{1}{\mu}\left\{(2\varrho - 2\varrho')\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \varrho\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2\right\}$$

zu setzen sein. Multiplicirt man die Gleichung b) mit $\frac{z}{r}$, die c) mit $\frac{y}{r}$ und zieht das letztere Product von dem ersteren ab, so ergiebt sich

$$\frac{\partial p}{\partial y}\frac{z}{r} - \frac{\partial p}{\partial z}\frac{y}{r} = 0.$$

Das kann nur sein, wenn p allein von r abhängt ausser von x, dann ist

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial r}\frac{y}{r}, \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial p}{\partial r}\frac{z}{r},$$

also die obige Gleichung identisch erfüllt. Somit werden die Gleichungen b) und c) einander gleich, sie geben beide nur eine Gleichung und wir haben, falls $\varrho' = \frac{1}{3}\varrho$ gesetzt werden darf (S. 255) — wir werden die Bedingung dafür bald kennen lernen — nunmehr in leichter Umformung

$$\text{a')} \quad \mu u\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\varrho}{r}\frac{\partial r\frac{\partial u}{\partial r}}{\partial r} + \frac{4}{3}\varrho\frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

$$\text{b')} \quad 0 = \frac{\partial}{\partial r}\left(p - \frac{1}{3}\varrho\frac{\partial u}{\partial x}\right),$$

$$\text{c}_1\text{')} \quad u\frac{\partial\mu}{\partial x} = -\mu\frac{\partial u}{\partial x},$$

$$\text{d}_1\text{')} \quad Jc_v u\frac{\partial\vartheta}{\partial x} - Jc_\vartheta\frac{1}{\mu^2}u\frac{\partial\mu}{\partial x} = \frac{\varrho}{\mu}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 + \frac{4}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2\right].$$

Zunächst fesselt unsere Aufmerksamkeit die Gleichung unter c_1), sie giebt unmittelbar

$$c_2') \quad \frac{\partial(\mu u)}{\partial x} = 0,$$

d. h. das Product aus Dichte und Geschwindigkeit ist für alle Lagen des Theilchens, in denen es der Axe der Röhre gleich nahe bleibt, gleich. Ist die Röhre hinlänglich lang und verfolgen wir ein Theilchen in gehöriger Entfernung von den Enden der Röhre, so ist seine Bahn jedenfalls der Axe parallel, also können wir auch sagen Dichte und Geschwindigkeit ändern sich auf der Bahn eines Theilchens reciprok zu einander, steigt diese, so fällt jene und umgekehrt. Hiernach geht die Gleichung unter d_1') auch über in

$$d_2') \quad Jc_v u \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{Jc_\vartheta}{\mu} \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\varrho}{\mu} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)^2 + \frac{4}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right].$$

Wir nehmen jetzt zwei Fälle in besondere Beachtung:

1. Die Röhre sei sehr eng. Dieses Beispiel wähle ich, weil daraus ein physikalisch sehr merkwürdiges Resultat folgt, welches noch nicht beachtet worden ist. u kann dann also nicht merklich von r abhängen. Ist aber u hinsichtlich r constant, so führt die erste Bedingung unter 12) sofort zu einer wichtigen Consequenz. Da nämlich alsdann $X_n = 0$ ist, so giebt sie $\lambda(u_0' - u_0) = 0$, und weil die Röhre ruhen sollte, muss $\lambda u_0 = 0$ sein. Ist nun λ von Null verschieden, so wird u_0 überhaupt Null, also das Gas bewegt sich überhaupt nicht. Die Reibung gegen die Wand lässt eine Bewegung nicht zu Stande kommen. Dadurch wird die Bedeutung von λ sehr klar. Für eine enge Röhre ist dieses anscheinend überraschende, bereits von O. E. Meyer bemerkte [1]) Ergebniss sehr leicht verständlich, denn der treibende Druck wirkt nur auf den ersten Querschnitt und ist darum nur sehr klein, weil der Querschnitt minimal ist, wogegen die Reibung längs der ganzen Fläche der Röhre wirkt, die unendlich gross ist gegen den Querschnitt.

Bewegung in engen Röhren geht also im Allgemeinen sehr langsam vor sich, wenn nicht die Röhrenwandung nur ganz geringe Reibung bietet. Das nehmen wir an und haben, weil bei Gasen $Jc_\vartheta = p$ ist, zufolge d_2')

$$d_3') \quad Jc_v u \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{p}{\mu} \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{4}{3} \frac{\varrho}{\mu} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2.$$

Geschieht nun die Bewegung des Gases nicht zu rasch und befindet sich die Röhre in überall gleich temperirter Umgebung, so ist es wahrscheinlich, dass ϑ längs der Röhre überall gleichen Werth besitzt, dann muss also auch u und ebenso p und μ von x unabhängig

[1]) Poggendorff's Annalen, Bd. 127, S. 253 ff. Die weitere Rechnung steht im Gegensatze zu der hier ausgeführten.

sein, das Gas bewegt sich wie wenn es als Ganzes durch die Röhre geschoben würde. Wenn Differenzen in der Bewegung vorhanden sein sollen, muss man entweder die Temperatur der Umgebung entsprechend reguliren — was experimentell kaum angehen wird, oder man muss die Bewegung rasch genug vor sich gehen lassen. Dann kann die Temperatur längs der Röhre so vertheilt sein wie die Bewegung, indem an irgend einer Stelle das ankommende Gas sich ausdehnt oder comprimirt und so die Temperatur an derselben immer gleich hoch erhält. λ muss dann klein genug sein. Im Uebrigen hätten wir, wenn $\mu u = c'$ gesetzt wird, wo c' eine Constante sein würde, nach a')

$$\text{a''}) \quad c' \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{4}{3} \varrho \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

also

$$c' u = -p + c'' + \frac{4}{3} \varrho \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Ferner

$$\text{b''}) \qquad p - \frac{1}{3} \varrho \frac{\partial u}{\partial x} = c''',$$

somit

$$\varrho \frac{\partial u}{\partial x} = c''' - c'' + c' u,$$

das heisst, indem $\frac{c''' - c''}{c'} = -\beta$ gesetzt wird,

$$\text{a'''}) \qquad u = \alpha e^{\frac{c'}{\varrho} x} + \beta,$$

wo α eine neue Constante bedeutet, so dass weiter wird

$$\text{b'''}) \quad p = \frac{1}{3} c' \left(\alpha e^{\frac{c'}{\varrho} x} \right) + c''',$$

$$\text{c'''}) \quad \mu = \frac{c'}{u}.$$

Nun bleibt noch ϑ zu bestimmen. Da $\frac{p}{\mu} = R\vartheta$ und $\mu u = c'$ ist, so geht die Gleichung d_3') über in

$$J c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{R\vartheta}{u} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{4\varrho}{3c'} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 = 0.$$

Nach bekannten Regeln aus der Lehre der Differentialgleichungen erhält man hieraus

$$\vartheta = e^{-\int \frac{R}{J c_v} \frac{d \log u}{dx} dx} \left[\gamma + \int \frac{4\varrho}{3 c' J c_v} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 e^{+\int \frac{R}{J c_v} \frac{d \log u}{dx} dx} dx \right],$$

woraus folgen würde

$$d_1''') \quad \vartheta = + u^{-\frac{R}{Jc_v}} \left[\gamma + \frac{4\varrho}{3c' Jc_v} \int \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 u^{+\frac{R}{Jc_v}} dx \right],$$

wo γ eine neue Constante bedeutet.

Die obige Gleichung für ϑ kann aber auch noch anders aufgefasst werden. Es ist $\mu u = c'$ also $u = \frac{c'}{\mu}$, aber $\frac{1}{\mu} = \frac{R\vartheta}{p}$, somit wird

$$d_2''') \quad \vartheta = \frac{pu}{Rc'}.$$

Setzen wir dieses in die Differentialgleichung für ϑ ein, so dürfen keine Widersprüche hervortreten, sonst ist der Fall nicht realisirbar. Nun haben wir zufolge der Werthe von p und u

$$d_3''') \quad Rc'\vartheta = \frac{1}{3} c'\alpha^2 e^{2\frac{c'}{\varrho}x} + \alpha e^{\frac{c'}{\varrho}x}\left(c''' + \frac{1}{3} c'\beta\right) + \beta c'''.$$

Das und den hieraus folgenden Werth für $\frac{\partial\vartheta}{\partial x}$ führen wir in die Differentialgleichung für ϑ ein und erhalten

$$\frac{Jc_v}{Rc'}\left[\frac{2}{3}\frac{c'^2}{\varrho}\alpha^2 e^{2\frac{c'}{\varrho}x} + \frac{\alpha c'}{\varrho} e^{\frac{c'}{\varrho}x}\left(c''' + \frac{1}{3} c'\beta\right)\right]$$
$$+ \frac{\alpha}{\varrho}\left(\frac{1}{3} c'\alpha e^{2\frac{c'}{\varrho}x} + c''' e^{\frac{c'}{\varrho}x}\right) = \frac{4\varrho}{3c'}\alpha^2 \frac{c'^2}{\varrho^2} e^{2\frac{c'}{\varrho}x}.$$

Da diese Gleichung für alle Werthe von x gelten muss, so müssen die Factoren gleicher Potenzen von e gleich Null sein.

Die Gleichsetzung der Factoren von $e^{\frac{c'}{\varrho}x}$ giebt nur eine Beziehung zwischen den Constanten, die, weil deren vier vorhanden sind, immer erfüllt sein kann, denn offenbar sind nur drei willkürlich und durch das Experiment zu ermitteln. Die Beziehung lautet

$$\frac{Jc_v}{R}\left(c''' + \frac{1}{3} c'\beta\right) = - c''',$$

also eine Gleichung zwischen c''', c' und β.

Setzt man aber die Factoren von $e^{2\frac{c'}{\varrho}x}$ einander gleich, so folgt

$$\frac{Jc_v}{R} = \frac{3}{2},$$

das heisst wegen $R = J(c_p - c_v)$

$$k = \frac{c_p}{c_v} = 1{,}667,$$

also bekommen wir das merkwürdige Resultat. Das Experiment unter der angegebenen Bedingung ist möglich und nur möglich, wenn das

Gas einatomig ist, bei mehratomigen Gasen ist es überhaupt nicht ausführbar. Fast könnte man versucht sein, das Experiment zur Entscheidung vorzuschlagen, ob ein Gas einatomig ist oder nicht, wenn nicht die Schwierigkeiten der Ausführung so gross wären. Hätten wir nicht $\varrho' = \frac{1}{3}\varrho$ gemacht, so wären, wenn $2\varrho - 2\varrho' = \bar{\varrho}$, $\varrho - 2\varrho' = \varrho_1$ gesetzt wird, die entscheidenden Gleichungen

$$c' \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \bar{\varrho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

$$p = \varrho_1 \frac{\partial u}{\partial x} + c''',$$

$$J c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{R\vartheta}{u} \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\bar{\varrho}}{c'} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2$$

und wir bekämen hiernach

$$u = \alpha e^{\frac{c'}{\bar{\varrho} - \varrho_1} x} + \beta,$$

$$p = c' \frac{\varrho_1}{\bar{\varrho} - \varrho_1} \alpha e^{\frac{c'}{\bar{\varrho} - \varrho_1} x} + c''.$$

Es bleiben also alle Beziehungen ungeändert, und es ist nur für $\frac{1}{3}$ überall zu setzen $\frac{\varrho_1}{\bar{\varrho} - \varrho_1}$ und für $\frac{4}{3}\varrho$ zu setzen $\bar{\varrho}$, während an Stelle von ϱ überall $\bar{\varrho} - \varrho_1$ kommt, so wird

$$Rc'\vartheta = \frac{\varrho_1}{\bar{\varrho} - \varrho_1} c' \alpha^2 e^{2\frac{c'}{\bar{\varrho} - \varrho_1} x} + \alpha e^{\frac{c'}{\bar{\varrho} - \varrho_1} x} \left(c''' + \frac{\varrho_1}{\bar{\varrho} - \varrho_1} c'\beta\right) + \beta c'''$$

und die uns allein interessirende Bedingungsgleichung ergiebt

$$\frac{J c_v}{R} = \frac{\bar{\varrho} - \varrho_1}{2\varrho_1} = \frac{\varrho}{2(\varrho - 2\varrho')}.$$

Da wir nun gar kein Recht haben, die Möglichkeit des Experimentes für alle Gase zu bestreiten, können wir jetzt umgekehrt schliessen. Für einatomige Gase ist stets

$$\frac{\varrho}{2(\varrho - 2\varrho')} = \frac{3}{2}, \quad \varrho' = \frac{1}{3}\varrho,$$

weil $\frac{J c_v}{R}$ für diese Gase $\frac{3}{2}$ ist. Für mehratomige Gase haben wir, indem $\frac{R}{J c_v} = k - 1$ ist

$$\varrho' = \frac{3 - k}{4}\,\varrho.$$

Das ist die Gleichung, auf die wir schon S. 255 hingewiesen haben.

Da k höchstens $\frac{5}{3}$ und mindestens 1 ist, liegt der Werth von ϱ' zwischen $\frac{1}{3}\,\varrho$ und $\frac{1}{2}\,\varrho$, er schwankt also nur relativ wenig. Für die wichtigen zweiatomigen Gase ist

$$\varrho' = \frac{2}{5}\,\varrho$$

und ϱ' wächst mit der Zahl der Atome.

Uebrigens haben wir noch

$$\bar{\varrho} = 2\varrho - 2\varrho' = \frac{k+1}{2}\,\varrho, \quad \varrho_1 = \varrho - 2\varrho' = \frac{k-1}{2}\,\varrho,$$

also liegt $\bar{\varrho}$ zwischen $\frac{4}{3}\,\varrho$ und ϱ, ϱ_1 zwischen $\frac{1}{3}\,\varrho$ und 0, beide nehmen mit wachsender Zahl der Atome um $\frac{1}{3}\,\varrho$ ab.

Gelänge es, aus Bewegungserscheinungen an Gasen ϱ und ϱ' oder $\bar{\varrho}$ und ϱ_1 zu ermitteln, so würde man die immer gewünschte Grösse k erhalten, es wäre

$$k = \frac{3\varrho - 4\varrho'}{\varrho} = \frac{\bar{\varrho} + \varrho_1}{\bar{\varrho} - \varrho_1},$$

und es würde sich wohl der Mühe lohnen, die Theorie und Praxis von Bewegungen auszuarbeiten, die diese Grössen $\bar{\varrho}$, ϱ_1 zu bestimmen gestatten. Das liegt jedoch dem Zwecke dieses Buches fern.

Die weitere Behandlung des Problems, welche lediglich in der Ableitung der Werthe der Constanten besteht, überlasse ich dem Leser. Das physikalische Ergebniss war mir das wichtige. Wie man die Constanten ableitet, ist klar, man nimmt für zwei Querschnitte drei der Grössenwerthe als bekannt an, z. B. p_1, p_2, u_2 oder p_1, p_2, ϑ_2 u. s. f. und hat dann drei Gleichungen zur Berechnung der drei Constanten, da die vierte durch die schon behandelte Bedingungsgleichung mitbestimmt ist.

Nur auf zwei Umstände mache ich noch aufmerksam. Die wichtige Constante c' bestimmt sich leicht gesondert von allen anderen, wenn man die Werthe von p und u für zwei Querschnitte kennt, nämlich es ist dann

$$c' = \frac{p_2 - p_1}{u_2 - u_1}\,\frac{\bar{\varrho} - \varrho_1}{\varrho_1} = \frac{p_2 - p_1}{u_2 - u_1}\,\frac{\varrho}{\varrho - 2\varrho'}$$

und stets positiv

Die relative Geschwindigkeitsänderung für zwei benachbarte Querschnitte ist

$$d u = \alpha e^{\frac{c'}{\varrho} x} \frac{c'}{\varrho} d x,$$

also um so grösser je kleiner ϱ, was wieder der Bedeutung von ϱ entspricht.

2. Wir nehmen an, die Röhre besitze hinlängliche Weite, dass p, u, μ auch von r abhängig sein könnten. Sie sei ferner ringsum und ihrer ganzen Länge nach mit für Wärme undurchlässiger Substanz umgeben, es soll sich also um einen adiabatischen Vorgang handeln. Alsdann fällt in der Gleichung e) die linke Seite ganz fort. Rechts die von ϑ abhängigen Glieder fortzulassen, geht aber nur an, wenn $\lambda = 0$ ist, die Röhre selbst also keine Reibung bietet, sonst wäre, weil $\frac{\partial u}{\partial r} = 0$ sein müsste, wieder $u_0 = 0$, also überhaupt $u = 0$. Ist λ von Null verschieden, so muss der Wärmebewegung in der Röhre in Folge der Leitung Rechnung getragen werden, wenigstens sofern die Bewegung stationär sein soll.

Die Leitungsfähigkeit sei constant, ϑ hänge auch nur von x und r ab, dann ist

$$\bar{k}\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}\right) = \bar{k}\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)$$

und die Gleichung e) ergiebt

$$\text{e')} \quad 0 = \varrho\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 + \bar{k}\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial r \frac{\partial \vartheta}{\partial r}}{\partial r}\right) + \bar{\varrho}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2.$$

Das reciproke Verhalten zwischen μ und u bleibt bestehen, es kann aber mit dem Abstande von der Axe variiren. Ferner führt die Bedingung

$$J c_v d\vartheta - J c_\vartheta \frac{1}{\mu^2} d\mu = 0$$

zu der bekannten adiabatischen Gleichung zwischen p und v oder p und ϑ oder μ und ϑ (s. S. 214), wobei $v = \frac{1}{\mu}$ ist.

Multipliciren wir sodann die Gleichung unter b) mit dr und integriren längs r von r_1 bis r_2, so folgt

$$p_{r_2} - p_{r_1} = \varrho_1 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{r_2} - \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{r_1}\right]$$

oder weil r von x nicht abhängt

$$p_{r_2} - p_{r_1} = \varrho_1 \frac{\partial}{\partial x}(u_{r_2} - u_{r_1}).$$

Somit schliessen wir:

Die Differenz der statischen Drucke senkrecht gegen zwei Stellen eines Querschnittes ist gleich der Aenderung der relativen Geschwindigkeit der einen Stelle gegen die andere für die Längeneinheit in Richtung der Axe. Sie ist um so grösser, je grösser die Reibung des Gases.

Multipliciren wir mit dx und integriren von x_1 bis x_2 in Richtung der Axe, so erhalten wir

$$\int_{x_1}^{x_2} (p_{r_2} - p_{r_1})\, dx = \varrho_1 [(u_{r_2} - u_{r_1})_x - (u_{r_2} - u_{r_1})_{x_1}].$$

Die Arbeitsdifferenz der statischen Drucke auf Wegen parallel zur Axe ist also proportional der Differenz der relativen Geschwindigkeit am Anfang und am Ende der Bahnen.

Beachten wir die Gleichungen auf S. 263, so folgt auch

$$\begin{aligned}
(X_x)_{r_2} - (X_x)_{r_1} &= -\varrho \frac{\partial}{\partial x} (u_{r_2} - u_{r_1}),\\
(Y_y)_{r_2} - (Y_y)_{r_1} &= +\varrho \frac{\partial}{\partial x} (u_{r_2} - u_{r_1}),\\
(Z_z)_{r_2} - (Z_z)_{r_1} &= +\varrho \frac{\partial}{\partial x} (u_{r_2} - u_{r_1}),\\
(N_{r_2} - N_{r_1}) &= +\varrho \frac{\partial}{\partial x} (u_{r_2} - u_{r_1}).
\end{aligned}$$

Also bestehen für die dynamischen Druckdifferenzen senkrecht zu den Querschnitten und parallel zu ihnen die nämlichen Beziehungen wie für die statischen Druckdifferenzen, nur die Constanten sind andere. Alle diese Druckdifferenzen sind lediglich aus der Reibung hervorgegangen, ist diese Reibung Null, so sind es auch diese Druckdifferenzen.

Für einatomige Gase ist $\varrho_1 = \frac{1}{3}\varrho$, für unendlich atomige ist $\varrho_1 = 0$. Je grösser die in der Molekel enthaltene Zahl von Atomen ist, desto mehr werden die statischen Drucke parallel der Bewegungsrichtung in den einzelnen Punkten eines Querschnittes einander gleich, schliesslich erleiden alle Punkte eines Querschnittes gleichen statischen Druck in Richtung der Bewegung. Für den Druck quer zur Axe lässt sich etwas Aehnliches nicht voraussagen, da wir über das Verhältniss von ϱ zur Atomzahl keine Kenntniss haben [1]).

Endlich erhellt, dass das Verhältniss der Druckdifferenzen in Richtung und quer zur Bewegung für alle Punktpaare eines Querschnittes das nämliche ist, wie die Punkte eines Paares auch zu einander liegen mögen und dass das Verhältniss der statischen Druck-

---

[1]) Wahrscheinlich ist die Beziehung zwischen ϱ und ϱ' überhaupt vom Problem abhängig, worüber später.

differenzen zu den dynamischen zwischen $\pm \frac{1}{3}$ für einatomige, und 0 für unendlich atomige Gase schwankt, indem es $\pm \frac{k-1}{2}$ ist.

Diese Sätze gelten übrigens, wie eng oder wie weit die Röhre ist, und welche thermodynamischen Vorgänge mit der Bewegung verbunden sind, vorausgesetzt, dass diese Vorgänge die Bewegung nicht stören.

Weitere allgemeine Ergebnisse habe ich nicht ableiten können. Wir wollen nunmehr annehmen, dass vom Rohre ein Stück begrenzt werden kann, innerhalb dessen die Geschwindigkeit in allen von der Axe äquidistraten Punkten die nämliche ist, u also von x nicht abhängt. Der Fall bildet ein Gegenstück zu dem früher behandelten. Die Gleichungen gehen dann über in

$$\text{a}^{\text{V}}) \quad 0 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\varrho}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial u}{\partial r}\right),$$

$$\text{b}^{\text{V}}) \quad 0 = \frac{\partial p}{\partial r},$$

$$\text{c}^{\text{V}}) \quad 0 = u\frac{\partial \mu}{\partial x},$$

$$\text{d}^{\text{V}}) \quad 0 = \varrho\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 + \bar{k}\left[\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)\right].$$

Da in der ersten Gleichung das zweite Glied auf der ersten Seite nicht von x abhängt, muss $\frac{\partial p}{\partial x}$ nach x eine Constante sein, die zweite Gleichung zeigt, dass das Nämliche auch nach r der Fall ist. Setzen wir hiernach

$$p = \alpha x + \beta,$$

so sind α und β von x und r unabhängig.

Der Druck normal zur Axe wäre (nach S. 264) $N = p$, also in allen Punkten eines Querschnittes gleich und so gross, wie der Druck in Richtung der Axe.

Sodann haben wir

$$\frac{\alpha r}{\varrho} = \frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial u}{\partial r}\right).$$

Aus dieser Gleichung folgt

$$u = \frac{\alpha}{4\varrho} r^2 + b \log r + a.$$

Da indessen die Geschwindigkeit in der Axe nicht ∞ sein kann, muss $b = 0$ angenommen werden, und es bleibt

$$u = \frac{\alpha}{4\varrho} r^2 + a.$$

Ferner giebt $c^{V})$, wenn u von Null verschieden sein soll,

$$\mu = c,$$

woselbst c nur von r abhängen könnte, nicht von x.

Von den Oberflächenbedingungen haben wir zunächst die erste unter 12) zu beachten, sie giebt $X_n = -\lambda n_0$, oder weil

$$X_n = -\frac{\varrho}{r}\frac{\partial u}{\partial r}$$

ist (S. 264),

$$\frac{\alpha}{2} = \lambda u_0.$$

Nennen wir noch u' die Geschwindigkeit in der Axe, so hätten wir hiernach

$$u = \frac{\lambda u_0}{2\varrho} r^2 + u'.$$

Da μ nur von r abhängt, so kann zufolge der Gleichung

$$Jc_v d\vartheta - Jc_\vartheta \frac{d\mu}{\mu^2} = 0$$

auch ϑ nur von r abhängen, also geht die Gleichung $d^{V})$ über in

$$0 = \frac{\alpha^2}{4\varrho} r^2 + \frac{\bar{k}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)$$

und dieser zu genügen, steht nichts im Wege. Die vorausgesetzte Bewegung ist also bedingungslos auch thermodynamisch möglich. Die obige Gleichung ergiebt

$$\vartheta = \gamma + \gamma' \log r - \frac{\alpha^2}{64\varrho\bar{k}} r^4.$$

Wiederum muss $\gamma' = 0$ sein, es bleibt

$$\vartheta = \gamma - \frac{\alpha^2}{64\varrho\bar{k}} r^4.$$

Die Bedingungsgleichung an der Oberfläche unter 22) verlangt, dass die Temperatur der Umgebung der Röhre in der ganzen Erstreckung denjenigen Werth hat, der der obigen Formel entspricht. Ist der Röhrenradius $\mathfrak{r}$, so haben wir für die Oberfläche

$$(\vartheta') = \gamma - \frac{\alpha^2}{64\varrho\bar{k}} \mathfrak{r}^4.$$

Daraus ergiebt sich der Werth von γ und es wird

$$\vartheta = (\vartheta') + \frac{\alpha^2}{64\varrho\bar{k}} (\mathfrak{r}^4 - r^4).$$

In der Bedingungsgleichung $23_2)$ kommt $\bar{k}'$ nicht in Betracht, weil

an der Oberfläche der Röhre Leitung überhaupt nicht stattfinden soll, und da

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial n} = -\frac{\partial \vartheta}{\partial r} = \frac{\alpha^2 r^3}{16 \varrho \bar{k}}$$

ist, so giebt diese Bedingung

$$\frac{\alpha^2 \mathfrak{r}^3}{16 \varrho} = \lambda \left(\frac{\alpha}{4 \varrho} \mathfrak{r}^2 + a\right)^2.$$

Es war aber $\frac{\alpha}{2} = \lambda u_0$, $a = u'$, also

$$\frac{\lambda u_0^2 \mathfrak{r}^3}{4 \varrho} = \left(\frac{\lambda u_0 \mathfrak{r}^2}{2 \varrho} + u'\right)^2.$$

Das ist eine Gleichung zwischen u' und u_0. Ist die Geschwindigkeit u' in der Axe bekannt, so bestimmt sich hieraus die Geschwindigkeit u_0 am Rande.

Ich habe die obigen Beispiele so eingehend behandelt, weil sie klar hervortreten lassen, worauf bei derartigen complicirten Problemen zu achten ist, und weil, wie bemerkt, andere Forscher zu anderen Ergebnissen gelangt sind, die mir nicht zweifelfrei scheinen.

Von den anderweitig behandelten Beispielen will ich nur eines wegen seiner Wichtigkeit anführen.

Es bildet eine Verbindung der beiden oben untersuchten. Das Gas ströme aus der Röhre aus in die freie Atmosphäre. Das Rohr sei so eng, dass der Strahl zunächst nur dünn ist. Später freilich verbreitert er sich durch den Widerstand der Luft, diesen Theil des Strahles schliessen wir aus, bleiben also in der Nähe der Mündung der Röhre; da der Strahl dünn ist, wird u nur von x abhängen. Das Gas soll sich aber so schnell bewegen, dass kein Theilchen beim Durchgange durch eine Stelle in der Röhre oder ausserhalb derselben Wärme aufzunehmen oder abzugeben Zeit hat. Der Vorgang sei also adiabatisch. Wir wollen auch von der Reibung im Strahl und gegen die Umgebung absehen. Die Gleichung unter a') giebt dann

$$\frac{1}{2} \frac{\partial (u^2)}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\mu \partial x}$$

oder

$$\frac{1}{2} u^2 = -\int \frac{dp}{\mu} + A.$$

Druck und Geschwindigkeit aussen an der Mündung seien p_2, u_2, innerhalb der Röhre an irgend einer Stelle p_1, u_1, dann ist

$$\frac{1}{2} (u_2^2 - u_1^2) = \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{\mu}.$$

Nun ist aber [Abschnitt 34, Gleichung 7)]

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{\mu}{\mu_1}\right)^k,$$

also

$$\mu = \mu_1 \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{1}{k}},$$

somit

$$\int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{\mu} = \frac{p_1^{\frac{1}{k}}}{\mu_1} \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{p^{\frac{1}{k}}} = \frac{k}{k-1} \frac{p_1^{\frac{1}{k}}}{\mu_1} \left(p_1^{1-\frac{1}{k}} - p_2^{1-\frac{1}{k}}\right),$$

also

$$\frac{1}{2}(u_2^2 - u_1^2) = \frac{k}{k-1} \frac{p_1}{\mu_1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right)$$
$$= \frac{k}{k-1} R\vartheta_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right).$$

Für das Verhältniss der Temperaturen an den beiden Stellen haben wir

$$\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}.$$

39. Maxwell's Theorie der Gase.

Es sei eine Gasmasse von bestimmter Temperatur, bei bestimmtem Drucke und bestimmter Dichte gegeben. Unter Dichte verstehen wir dabei die Anzahl aller Molekeln in einer Raumeinheit, multiplicirt mit der Masse einer Molekel, ist erstere n, letztere m, die Dichte μ, so ist also

$$\mu = nm.$$

Wenn das Gas sich in thermischem und mechanischem Gleichgewichte befindet, ändert sich im Durchschnitt nichts in seinem Verhalten, ein jedes Raumelement $dx\,dy\,dz$ behält im Durchschnitt die gleiche Zahl von Molekeln, und diese Molekeln haben im Durchschnitt immer dieselbe Geschwindigkeit, dieselbe lebendige Kraft, dieselbe Zahl von Zusammenstössen u. s. f. Bezeichnet überhaupt Q irgend eine Grösse, die sich auf das Verhalten der Molekeln bezieht, so ist also im Durchschnitt Q immer dasselbe. Nach früheren Entwickelungen (S. 142) ist dieser Durchschnittswerth

1) $$\overline{Q} = \iiint f(\xi, \eta, \zeta)\, Q\, d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

wo f die Wahrscheinlichkeit angiebt, dass eine Molekel die Geschwindigkeitscomponenten ξ, η, ζ hat. Multipliciren wir beiderseits mit n und

setzen $nf = F$, so bedeutet F die Anzahl aller Molekeln in der Raumeinheit, welche Geschwindigkeiten ξ, η, ζ haben, und es wird

2) $$\overline{nQ} = \iiint F(\xi, \eta, \zeta)\, Q\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Nun mögen in dem Gase irgend welche Veränderungen vor sich gehen, dann können sich ändern 1. die im Raumelemente enthaltene Zahl von Molekeln, indem etwa in der Zeit dt mehr Molekeln in dieses Element eintreten, als aus ihm austreten; 2. die Geschwindigkeiten der Molekeln, indem etwa beschleunigende Kräfte wirksam sind; 3. die Zahl der Zusammenstösse zwischen den Molekeln.

Bezeichnen wir die hierdurch eintretende Aenderung von $\overline{nQ}$ in der Zeit dt mit $\frac{d\overline{nQ}}{dt}\,dt$, so wird also diese Grösse aus drei Theilen bestehen, welche diesen angeführten drei möglichen von einander unabhängigen Aenderungen im Verhalten der Molekeln entsprechen.

Die Geschwindigkeiten seien jetzt ξ', η', ζ'. Das Raumelement sei beliebig begrenzt, dS sei ein Flächenelement desselben, ν' die nach dem Inneren gezogene Normale. Innerhalb der Zeit dt können nur diejenigen Molekeln in das Raumelement eintreten oder aus demselben austreten, die in Richtung der Normale den Weg $\frac{d\nu'}{dt}\,dt$ zurücklegen. Durch das Flächenelement dS gehen davon $\frac{d\nu'}{dt}\,dt\,dS$. Es ist aber

$$\frac{d\nu'}{dt} = \xi' \cos(\nu', x) + \eta' \cos(\nu', y) + \zeta' \cos(\nu', z),$$

somit geht F über in

$$F + F\,dt\,[\xi' \cos(\nu', x) + \eta' \cos(\nu', y) + \zeta' \cos(\nu', z)]\,dS.$$

Integriren wir jetzt über die ganze Oberfläche des Raumelementes, dessen Volumen wir mit $d\tau$ bezeichnen, so erhalten wir die Aenderung von $\overline{nQ}\,d\tau$ durch alle in $d\tau$ eintretenden oder austretenden Molekeln. Diese Aenderung ist

$$d\tau\,\Delta_1(\overline{nQ}) = dt \iiint F(\xi', \eta', \zeta') \iint [Q\xi' \cos(\nu', x) + Q\eta' \cos(\nu', y) + Q\zeta' \cos(\nu', z)]\,dS\,d\xi'\,d\eta'\,d\zeta'.$$

Nach einem bekannten, schon oft angewandten Satze aus der Analysis ist dieses, in dem noch F durch nf ersetzt wird

$$\Delta_1(\overline{nQ}) = -\,dt \iiint f(\xi', \eta', \zeta') \left(\frac{\partial nQ\xi'}{\partial x} + \frac{\partial nQ\eta'}{\partial y} + \frac{\partial nQ\zeta'}{\partial z}\right) d\xi'\,d\eta'\,d\zeta',$$

also

$$\Delta_1(\overline{nQ}) = -\,dt \left(\frac{\partial n\overline{\xi' Q}}{\partial x} + \frac{\partial n\overline{\eta' Q}}{\partial y} + \frac{\partial n\overline{\zeta' Q}}{\partial z}\right),$$

wo $\overline{\xi' Q}$, $\overline{\eta' Q}$, $\overline{\zeta' Q}$ die Mittelwerthe von $\xi' Q$, $\eta' Q$, $\zeta' Q$ darstellen.

Die zweite Aenderung sollte eintreten, indem sich die Geschwindigkeiten ξ', η', ζ' ändern, wobei sie in $\xi' + d\xi', \eta' + d\eta', \zeta' + d\zeta'$ übergehen. Ist aber Q überhaupt eine Function von ξ', η', ζ', so bedingen diese Aenderungen die Aenderung von Q selbst um

$$\frac{\partial Q}{\partial \xi'} d\xi' + \frac{\partial Q}{\partial \eta'} d\eta' + \frac{\partial Q}{\partial \zeta'} d\zeta'.$$

Daher ist die zweite Aenderung von $\overline{nQ}$

$$\Delta_2(\overline{nQ}) = n\left(\overline{\frac{\partial Q}{\partial \xi'} d\xi'} + \overline{\frac{\partial Q}{\partial \eta'} d\eta'} + \overline{\frac{\partial Q}{\partial \zeta'} d\zeta'}\right).$$

Die Aenderungen $d\xi', d\eta', d\zeta'$ seien nun dadurch hervorgebracht, dass irgend welche beschleunigende Kräfte von den Componenten X, Y, Z gewirkt haben. Nach den Lehren der Mechanik ist dann $d\xi' = Xdt, d\eta' = Ydt, d\zeta' = Zdt$, somit

$$\Delta_2(\overline{nQ}) = n\,dt\left(X\overline{\frac{\partial Q}{\partial \xi'}} + Y\overline{\frac{\partial Q}{\partial \eta'}} + Z\overline{\frac{\partial Q}{\partial \zeta'}}\right).$$

Die dritte Aenderung von nQ bestimmt sich je nach der Grössenart, die wir Q zuschreiben, wir bezeichnen sie mit $\frac{D(\overline{nQ})}{Dt}$, oder, weil die Zusammenstösse n nicht ändern können, durch $n\frac{D(\overline{Q})}{Dt}$. Hiernach haben wir

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\overline{nQ})}{\partial t} &= \frac{\Delta_1(\overline{nQ})}{dt} + \frac{\Delta_2(\overline{nQ})}{dt} + n\frac{D(\overline{Q})}{Dt}\\ &= -\left(\frac{\partial n\overline{\xi' Q}}{\partial x} + \frac{\partial n\overline{\eta' Q}}{\partial y} + \frac{\partial n\overline{\zeta' Q}}{\partial z}\right) + n\left(X\overline{\frac{\partial Q}{\partial \xi'}}\right.\\ &\quad \left. + Y\overline{\frac{\partial Q}{\partial \eta'}} + Z\overline{\frac{\partial Q}{\partial \zeta'}}\right) + n\frac{D(\overline{Q})}{Dt}.\end{aligned}$$

Abgesehen von Dissociationserscheinungen, wodurch Molekeln zerlegt werden, ist die Masse m einer Molekel constant und da $nm = \mu$ sein sollte, erhalten wir

$$\begin{aligned}\mathrm{I}_1)\quad \frac{\partial\overline{\mu Q}}{\partial t} &= -\left(\frac{\partial\overline{\mu\xi' Q}}{\partial x} + \frac{\partial\overline{\mu\eta' Q}}{\partial y} + \frac{\partial\overline{\mu\zeta' Q}}{\partial z}\right) + \mu\left(X\overline{\frac{\partial Q}{\partial \xi'}}\right.\\ &\quad \left. + Y\overline{\frac{\partial Q}{\partial \eta'}} + Z\overline{\frac{\partial Q}{\partial \zeta'}}\right) + \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt}.\end{aligned}$$

Von dieser Gleichung ausgehend hat Maxwell die Theorie der Gase entwickelt. Zunächst enthält sie nichts, was sich besonders auf Gase bezöge, sie enthält eigentlich überhaupt nichts als einen Hauptsatz der Mechanik. Die Eigenschaften der Gase müssen erst in sie eingeführt werden.

Ferner ist zu bemerken, dass die Function Q ganz und gar willkürlich ist, sie muss nur so beschaffen sein, dass sich von ihr und ihren Producten mit μ, ξ', η', ζ' und von ihren Differentialquotienten bestimmte Mittelwerthe bilden lassen. Aber gerade die Unbestimmtheit dieser Function macht die obige Gleichung so vielseitig verwendbar, denn man kann nun andere und andere Werthe für sie annehmen und erhält neue und neue Beziehungen.

Um eine erste und Haupteigenschaft der Gase einzuführen, setzen wir von den Gasen wie früher voraus, dass ihre Theilchen, wenn das Gas in Ruhe sich befindet, nach allen möglichen Richtungen und mit allen möglichen Geschwindigkeiten unterschiedslos sich bewegen; sind dann ξ, η, ζ diese Geschwindigkeiten, so haben wir hiernach

3) $$\overline{\xi} = \overline{\eta} = \overline{\zeta} = 0.$$

Wenn aber das Gas als solches eine Bewegung hat, deren Componenten u, v, w darstellen, so sind in jedem Moment die wirklichen Geschwindigkeiten einer Molekel

4) $$\begin{aligned} \xi' &= \xi + u, \\ \eta' &= \eta + v, \\ \zeta' &= \zeta + w. \end{aligned}$$

Bilden wir hiervon die Mittelwerthe, so ergiebt dieses

5_1) $$\begin{aligned} \overline{\xi'} &= \overline{u}, \\ \overline{\eta'} &= \overline{v}, \\ \overline{\zeta'} &= \overline{w}. \end{aligned}$$

Weiter lehrt aber die Gastheorie, dass man für ξ, η, ζ auch dann im Mittel soll Null bekommen, wenn man die Zeit, innerhalb deren man die Mittel rechnet, unmerkbar klein annimmt. Aendern sich also u, v, w nicht selbst wie die Molekularbewegungen, so dürfen wir ihre Mittelwerthe ihren momentanen Werthen gleich setzen, und dann wird

5_2) $$\begin{aligned} \overline{\xi} &= u, \\ \overline{\eta} &= v, \\ \overline{\zeta} &= w. \end{aligned}$$

Das erste Glied der Gleichung I_1) rechts giebt nach Einführung der Werthe für ξ', η', ζ'

$$\frac{\partial \mu \overline{\xi Q}}{\partial x} + \frac{\partial \mu \overline{\eta Q}}{\partial y} + \frac{\partial \mu \overline{\zeta Q}}{\partial z} + \mu u \frac{\partial \overline{Q}}{\partial x} + \mu v \frac{\partial \overline{Q}}{\partial y} + \mu w \frac{\partial \overline{Q}}{\partial z} + \overline{Q} \left\{ \frac{\partial \mu u}{\partial x} + \frac{\partial \mu v}{\partial y} + \frac{\partial \mu w}{\partial z} \right\}.$$

Im zweiten Gliede wird

$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial \bar{\xi}'} = \frac{\partial \overline{Q}}{\partial \bar{\xi}} = \frac{\partial \overline{Q}}{\partial u}, \quad \frac{\partial \overline{Q}}{\partial \eta'} = \frac{\partial \overline{Q}}{\partial \eta}, = \frac{\partial \overline{Q}}{\partial v}, \quad \frac{\partial \overline{Q}}{\partial \zeta'} = \frac{\partial \overline{Q}}{\partial \zeta} = \frac{\partial \overline{Q}}{\partial w},$$

weil ja ξ, η, ζ und ξ', η', ζ' immer in der Verbindung zu $\xi' = \xi + u$, $\eta' = \eta + v$, $\zeta' = \zeta + w$ enthalten sind. Somit bekommen wir

$$\mu\left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial t} + u\frac{\partial \overline{Q}}{\partial x} + v\frac{\partial \overline{Q}}{\partial y} + w\frac{\partial \overline{Q}}{\partial z}\right) + \overline{Q}\left(\frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{\partial \mu u}{\partial x} + \frac{\partial \mu v}{\partial y} + \frac{\partial \mu w}{\partial z}\right)$$
$$= -\left(\frac{\partial \mu \overline{\xi Q}}{\partial x} + \frac{\partial \mu \overline{\eta Q}}{\partial y} + \frac{\partial \mu \overline{\zeta Q}}{\partial z}\right) + \mu\left(X\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} + Y\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} + Z\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right)$$
$$+ \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt}.$$

Einer früheren Schreibweise zufolge setzen wir allgemein

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial q}{\partial t} + u\frac{\partial q}{\partial x} + v\frac{\partial q}{\partial y} + w\frac{\partial q}{\partial z}$$

und erhalten

$$\text{I}_2) \quad \mu\frac{d\overline{Q}}{dt} + \overline{Q}\left[\frac{d\mu}{dt} + \mu\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right]$$
$$= -\left(\frac{\partial \mu \overline{\xi Q}}{\partial x} + \frac{\partial \mu \overline{\eta Q}}{\partial y} + \frac{\partial \mu \overline{\zeta Q}}{\partial z}\right) + \mu\left(X\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} + Y\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} + Z\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w}\right)$$
$$+ \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt}.$$

Die Schwierigkeit der Anwendung dieser Gleichung beruht darin, dass wir das Glied $\frac{D\overline{Q}}{Dt}$ nicht allgemein zu bestimmen vermögen. Wir führen daher erst solche Eigenschaften der Gase ein, die durch die Stösse der Molekeln überhaupt keine Aenderung erfahren. Dahin gehört 1. die Masse, die bei allen Vorgängen und überhaupt bei allen Substanzen weder vermehrt, noch vermindert werden kann; 2. die mittlere Bewegung der Molekeln als solcher ohne Rücksicht auf die sonstige Bewegung des Gases; 3. die mittlere lebendige Kraft der reinen Molekularbewegung.

Zu 2. und 3. ist aber noch etwas Besonderes zu bemerken. Wenn nämlich Aenderungen in der durch u, v, w charakterisirten Bewegung nicht plötzlich vorfallen, nehmen wir an und dürfen das thun, dass, ehe ein merkliches Anwachsen oder Abfallen der u, v, w eingetreten ist, schon eine Anzahl von Zusammenstössen zwischen den Molekeln stattgefunden haben. Davon ist die Folge, dass nicht allein $\bar{\xi}$, $\bar{\eta}$, $\bar{\zeta}$ und $\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ unverändert durch Stösse bleiben, sondern auch $\bar{\xi}'$, $\bar{\eta}'$, $\bar{\zeta}'$; $\overline{\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2}$, wenigstens bis zu einem gewissen Grade,

so dass die Aenderungen dieser Grössen, wo wir sie zu ermitteln haben, klein ausfallen werden.

1. Sei also $Q = M$ gleich der Masse irgend eines Theiles des Gases, dann ist also M gänzlich unveränderlich, folglich $\frac{dM}{dt} = 0$, u. s. f. Die Gleichung geht dann über in

$$\text{II}_1) \quad \frac{d\mu}{dt} = -\mu\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z}\right).$$

Das ist nichts anderes als die Continuitätsbedingung, die wir schon unter 2) im vorigen Abschnitte kennen gelernt haben und wie man sieht, besagt sie auch nichts anderes als diese Continuitätsbedingung. Vermöge der Gleichungen unter 5_1) kann man auch schreiben

$$\text{II}_2) \quad \frac{d\mu}{dt} = -\mu\left(\frac{\partial\overline{\xi'}}{\partial x} + \frac{\partial\overline{\eta'}}{\partial y} + \frac{\partial\overline{\zeta'}}{\partial z}\right).$$

Wir können jetzt in der Gleichung I_2) das mit Q multiplicirte Glied fortlassen und erhalten so

$$\text{I}_3) \quad \mu\frac{d\overline{Q}}{dt} = -\left(\frac{\partial\mu\overline{\xi Q}}{\partial x} + \frac{\partial\mu\overline{\eta Q}}{\partial y} + \frac{\partial\mu\overline{\zeta Q}}{\partial z}\right) + \mu\left(X\frac{\overline{\partial Q}}{\partial u} + Y\frac{\overline{\partial Q}}{\partial v} + Z\frac{\overline{\partial Q}}{\partial w}\right) + \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt}.$$

2. Wir nehmen nun der Reihe nach $Q = \xi', \eta', \zeta'$. Sind die Componenten u, v, w im Verhältniss zu den ξ, η, ζ nicht zu gross und gehen ihre etwaigen Veränderungen nicht plötzlich vor sich, so haben wir also

$$\frac{D\overline{\xi'}}{Dt} = \frac{D\overline{\eta'}}{Dt} = \frac{D\overline{\zeta'}}{Dt} = 0.$$

Nun ist aber für $Q = \xi'$

$$\frac{\overline{\partial Q}}{\partial u} = \frac{\overline{\partial\xi'}}{\partial u} = \frac{\overline{\partial\xi}}{\partial u} + \frac{\partial u}{\partial u} = \frac{\partial u}{\partial u} = 1,$$

weil ξ von u nicht abhängen kann, und

$$\frac{\overline{\partial Q}}{\partial v} = \frac{\overline{\partial\xi'}}{\partial v} = \frac{\partial Q}{\partial w} = \frac{\overline{\partial\xi'}}{\partial w} = 0$$

und ähnlich verhält es sich, wenn für Q die anderen Componenten gesetzt werden; hiernach bekommen wir, indem auch

$$\frac{\overline{d\xi'}}{dt} = \frac{du}{dt}, \quad \frac{\overline{d\eta'}}{dt} = \frac{dv}{dt}, \quad \frac{\overline{d\zeta'}}{dt} = \frac{dw}{dt}$$

sein muss, weil ja $\overline{\xi} = \overline{\eta} = \overline{\zeta} = 0$ ist

$$\text{III}_1)\quad \begin{aligned} \mu\frac{du}{dt} &= \mu X - \frac{\partial\overline{\mu\xi'\xi}}{\partial x} - \frac{\partial\overline{\mu\xi'\eta}}{\partial y} - \frac{\partial\overline{\mu\xi'\zeta}}{\partial z},\\ \mu\frac{dv}{dt} &= \mu Y - \frac{\partial\overline{\mu\eta'\xi}}{\partial x} - \frac{\partial\overline{\mu\eta'\eta}}{\partial y} - \frac{\partial\overline{\mu\eta'\zeta}}{\partial z},\\ \mu\frac{dw}{dt} &= \mu Z - \frac{\partial\overline{\mu\zeta'\xi}}{\partial x} - \frac{\partial\overline{\mu\zeta'\eta}}{\partial y} - \frac{\partial\overline{\mu\zeta'\zeta}}{\partial z}. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen fallen mit den früher unter 1) in Abschnitt 38 gegebenen Gleichungen für ein Gas zusammen, wenn wir die Druckcomponenten definiren durch

$$\text{IV}_1)\quad \begin{aligned} X_x &= \mu\overline{\xi'\xi},\\ Y_y &= \mu\overline{\eta'\eta},\\ Z_z &= \mu\overline{\zeta'\zeta},\\ X_y &= \mu\overline{\xi'\eta},\ Y_x = \mu\overline{\eta'\xi},\\ Y_z &= \mu\overline{\eta'\zeta},\ Z_y = \mu\overline{\zeta'\eta},\\ Z_x &= \mu\overline{\zeta'\xi},\ X_z = \mu\overline{\xi'\zeta}. \end{aligned}$$

Da wir beispielsweise haben

$$\overline{\xi\xi'} = \overline{\xi(\xi + u)} = \overline{\xi^2} + \overline{\xi u}$$

und u, während ξ alle möglichen Beträge annimmt, sich wie unveränderlich verhalten soll, so wird, weil $\overline{\xi} = 0$ sein soll

$$\overline{\xi\xi'} = \overline{\xi^2} \text{ u. s. f.}$$

Unter diesen Umständen ist

$$\text{III}_2)\quad \begin{aligned} \mu\frac{du}{dt} &= \mu X - \frac{\partial\mu\overline{\xi^2}}{\partial x} - \frac{\partial\overline{\mu\xi\eta}}{\partial y} - \frac{\partial\overline{\mu\xi\zeta}}{\partial z},\\ \mu\frac{dv}{dt} &= \mu Y - \frac{\partial\overline{\mu\eta\xi}}{\partial x} - \frac{\partial\overline{\mu\eta^2}}{\partial y} - \frac{\partial\overline{\mu\eta\zeta}}{\partial z},\\ \mu\frac{dw}{dt} &= \mu Z - \frac{\partial\overline{\mu\zeta\xi}}{\partial x} - \frac{\partial\overline{\mu\zeta\eta}}{\partial y} - \frac{\partial\mu\overline{\xi^2}}{\partial z}; \end{aligned}$$

und

$$\text{IV}_2)\quad \begin{aligned} X_x &= \mu\overline{\xi^2},\\ Y_y &= \mu\overline{\eta^2},\\ Z_z &= \mu\overline{\zeta^2},\\ X_y &= \mu\overline{\xi\eta} = Y_x,\\ Y_z &= \mu\overline{\eta\xi} = Z_z,\\ Z_x &= \mu\overline{\zeta\xi} = X_z, \end{aligned}$$

woselbst wir hiernach unter ξ, η, ζ beliebig nur die Molekulargeschwindigkeiten oder diese vermehrt um die Geschwindigkeiten der sonstigen Bewegung des Gases verstehen können.

Wir können die Gleichungen unter III$_2$) benutzen, um aus der Hauptgleichung die Kraftcomponenten X, Y, Z zu eliminiren. Wir erhalten

$$\text{I}_4)\quad \mu\frac{d\overline{Q}}{dt} = -\left(\frac{\partial\mu\overline{\xi Q}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\eta Q}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta Q}}{\partial z}\right)+\mu\frac{D\overline{Q}}{Dt}$$
$$+\left(\mu\frac{du}{dt}+\frac{\partial\mu\overline{\xi^2}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\xi\eta}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\xi\zeta}}{\partial z}\right)\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}$$
$$+\left(\mu\frac{dv}{dt}+\frac{\partial\mu\overline{\eta\xi}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\eta^2}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\eta\zeta}}{\partial z}\right)\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}$$
$$+\left(\mu\frac{dw}{dt}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta\xi}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta\eta}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta^2}}{\partial z}\right)\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}.$$

Die Gleichung kann noch in sehr verschiedener Weise geschrieben werden. Betrachten wir nämlich Q in seiner Eigenschaft als Function von u, v, w und bezeichnen es dann mit $Q(u, v, w)$, so ist

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{u,v,w,} + \frac{\partial Q(u,v,w)}{\partial u}\frac{du}{dt} + \frac{\partial Q(u,v,w)}{\partial v}\frac{dv}{dt}$$
$$+\frac{\partial Q(u,v,w)}{\partial w}\frac{dw}{dt}$$

und hier bedeutet bei $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ der Index u, v, w, dass bei der Bildung von $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{u,v,w}$ die u, v, w wie Constanten zu behandeln sind.

Also haben wir auch

$$\text{I}_5)\quad \mu\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{u,v,w} - \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt} = -\left(\frac{\partial\mu\overline{\xi Q}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\eta Q}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta Q}}{\partial z}\right)$$
$$+\left(\frac{\partial\mu\overline{\xi^2}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\xi\eta}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\xi\zeta}}{\partial z}\right)\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}$$
$$+\left(\frac{\partial\mu\overline{\eta\xi}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\eta^2}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\eta\zeta}}{\partial z}\right)\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}$$
$$+\left(\frac{\partial\mu\overline{\zeta\xi}}{\partial x}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta\eta}}{\partial y}+\frac{\partial\mu\overline{\zeta^2}}{\partial z}\right)\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}$$

und in noch anderer Anordnung

$$\text{I}_6)\quad \mu\frac{D\overline{Q}}{Dt} = \mu\left(\frac{d\overline{Q}}{dt}\right)_{u,v,w}$$
$$+\frac{\partial}{\partial x}\left(\mu\overline{\xi Q}-\mu\overline{\xi^2}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}-\mu\overline{\xi\eta}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}-\mu\overline{\xi\zeta}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}\right)$$
$$+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu\overline{\eta Q}-\mu\overline{\eta\xi}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}-\mu\overline{\eta^2}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}-\mu\overline{\eta\zeta}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}\right)$$

$$+\frac{\partial}{\partial z}\left(\mu\overline{\xi Q}-\mu\overline{\zeta\xi}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}-\mu\overline{\xi\eta}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}-\mu\overline{\zeta^2}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}\right)$$

$$+\mu\left\{\overline{\xi^2}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}+\overline{\eta^2}\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}+\overline{\zeta^2}\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}+\overline{\xi\eta}\left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}\right.\right.$$

$$\left.+\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}\right)+\overline{\eta\zeta}\left(\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}+\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}\right)+\overline{\zeta\xi}\left(\frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}\right.$$

$$\left.\left.+\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}\right)\right\}.$$

3. Sei endlich $Q=\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2$. Unter den angegebenen Bedingungen für u, v, w haben wir $\frac{D\overline{Q}}{Dt}=0$, es ist aber

$$\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2=u^2+v^2+w^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2+2(\xi u+\eta v+\zeta w),$$

also indem wir uns an die Form unter I_6) halten, weil

$$\overline{\xi}=\overline{\eta}=\overline{\zeta}=0$$

ist

$$\left(\frac{d\overline{Q}}{dt}\right)_{u,v,w,}=\frac{d\overline{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}}{dt},$$

$$\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}=2u,\quad\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}=2v,\quad\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}=2\overline{w}.$$

Aus den letzteren drei Gleichungen folgt beispielsweise

$$\overline{\xi Q}-\overline{\xi^2}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}-\overline{\xi\eta}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}-\overline{\xi\zeta}\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}=\overline{\xi^3}+\overline{\xi\eta^2}+\overline{\xi\zeta^2}+2\overline{\xi^2}u$$

$$+2\overline{\xi\eta}v+2\overline{\xi\zeta}w+\overline{\xi}(u^2+v^2+w^2)-2\overline{\xi^2}u-2\overline{\xi\eta}v-2\overline{\xi\zeta}w,$$

$$=\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)},$$

weil wieder $\overline{\xi}=0$ u. s. f. ist. Hiernach wird

$$V_1)\quad\mu\frac{d\overline{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}}{dt}=-\frac{\partial\mu\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}}{\partial x}$$

$$-\frac{\partial\mu\overline{\eta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}}{\partial y}-\frac{\partial\mu\overline{\zeta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}}{\partial z},$$

$$-2\mu\left\{\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x}+\overline{\eta^2}\frac{\partial v}{\partial y}+\overline{\zeta^2}\frac{\partial w}{\partial z}+\overline{\xi\eta}\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\right.$$

$$\left.+\overline{\eta\zeta}\left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right)+\overline{\zeta\xi}\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\right)\right\}.$$

Beachtet man die Gleichungen unter IV_2), so können die Glieder in der zweiten Zeile auch geschrieben werden

$$- 2 \left\{ X_x \frac{\partial u}{\partial x} + Y_y \frac{\partial v}{\partial y} + Z_z \frac{\partial w}{\partial z} + X_y \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) + Y_z \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) + Z_x \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) \right\}.$$

Indem wir aber hierin für X_x, Y_y, Y_z ihre Werthe aus ihren mechanischen Definitionsgleichungen eintragen, gehen die drei ersten Glieder über in

$$2 \left\{ - p \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) + 2\varrho \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] - 2\varrho' \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 \right\}$$

oder in

$$2 \left\{ \frac{p}{\mu} \frac{d\mu}{dt} + 2\varrho \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] - \frac{2\varrho'}{\mu^2} \left(\frac{d\mu}{dt}\right)^2 \right\}.$$

Die mit X_y, Y_z, Z_x multiplicirten aber geben

$$\varrho \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right)^2\right].$$

Also hätten wir auch

$$\begin{aligned} V_2) \quad & \frac{1}{2} \frac{d\overline{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{dt} - \frac{p}{\mu^2} \frac{d\mu}{dt} \\ = & \frac{1}{\mu} \left\{ - \frac{1}{2} \frac{\partial \mu \overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \mu \overline{\eta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{\partial y} \right. \\ & \frac{1}{2} \frac{\partial \mu \overline{\zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{\partial z} \\ & + 2\varrho \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right] - \frac{2\varrho'}{\mu^2} \left(\frac{d\mu}{dt}\right)^2 \\ & \left. + \varrho \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right)^2\right] \right\}. \end{aligned}$$

Beachtet man nun noch, dass für ideale Gase $p = Jc_\vartheta$ ist, so ergiebt die Vergleichung mit der Formel 21) im voraufgehenden Abschnitte, dass diese ihr ganz und gar entspricht, wenn man setzt

$$VI_1) \quad \begin{cases} \frac{1}{2} \overline{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = Jc_v \vartheta, \\ - \frac{1}{2} \overline{\mu\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = \bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, - \frac{1}{2} \overline{\mu\eta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \\ = \bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, - \frac{1}{2} \overline{\mu\zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = \bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}. \end{cases}$$

Gelten diese Beziehungen, so haben wir auch die fünfte Hauptgleichung für die Bewegung der Gase wiedergefunden.

Die erste dieser Beziehungen ist uns bereits geläufig, sie entspricht ganz und gar der Annahme, die wir über den Zusammenhang zwischen Temperatur und lebendiger Kraft der Molekularbewegung idealer Gase gemacht haben (insbesondere Abschnitt 30).

Die folgenden Beziehungen scheinen weniger leicht verständlich zu sein. Es ist aber zu beachten, dass zufolge der Fourier'schen Theorie der Wärmebewegung die

$$-\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \quad -\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \quad -\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial z}$$

die Componenten der Wärmeströmung in Richtung der Coordinatenaxen darstellen, bezeichnen wir diese Componenten mit q_x, q_y, q_z, so wird hiernach

$$\text{VI}_2) \quad q_x = \frac{1}{2}\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}, \quad q_y = \frac{1}{2}\overline{\eta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)},$$

$$q_z = \frac{1}{2}\overline{\zeta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}.$$

Wenn keine Wärmebewegung stattfindet, wird man die rechts stehenden Grössen schon deshalb gleich Null zu setzen haben, weil der eine Factor nur positive Beträge annehmen kann, während der andere Factor positive und negative in gleichem Maasse besitzt. Findet Wärmeströmung statt, so ist dieses also nicht zulässig. In der That findet dann auch der Transport von Molekularenergie nach einer Richtung vornehmlich statt, nach derjenigen, wohin die Wärmebewegung geht.

Das steht also jedenfalls fest; wir können auf dem hier eingeschlagenen Wege Gleichungen ableiten, die mit den aus rein mechanischen und thermodynamischen Erwägungen ermittelten in der Form übereinstimmen, und in der Verbindung der mechanischen und thermischen Grössen mit den kinetischen braucht ein Widerspruch nicht zu bestehen.

Indessen ist noch nicht viel gewonnen, wenn es nicht gelingt, für die Mittelwerthe Ausdrücke durch die bekannten Grössen zu erlangen. Maxwell hat nachgewiesen, dass das in der That möglich ist, allerdings unter einer besonderen Voraussetzung, von der nachher die Rede sein soll. Der Grundgedanke besteht darin, dass er zeigt, wie sich die Function $\frac{D}{Dt}$ von diesen Grössen einmal durch die bekannten Grössen und dann auch durch diese Grössen selbst darstellen lässt. Durch Gleichsetzung erhält er dann diese gesuchten Grössen.

Wir brauchen nur

$$\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\xi'(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt}$$

zu bilden, die anderen entsprechenden sind durch Vertauschung der Buchstaben zu erhalten.

4. Also wir setzen

$$Q = \xi'^2 = \xi^2 + 2\xi u + u^2, \frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = 2u,$$

somit nach I_5)

$$\text{VII}_1) \quad \mu \frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} = \mu \frac{d\overline{\xi^2}}{dt} + \frac{\partial \mu \overline{\xi^3}}{\partial x} + \frac{\partial \mu \overline{\eta \xi^2}}{\partial y} + \frac{\partial \mu \overline{\zeta \xi^2}}{\partial z} + 2\left(\mu \overline{\xi^2} \frac{\partial u}{\partial x} + \mu \overline{\xi \eta} \frac{\partial u}{\partial y} + \mu \overline{\xi \xi} \frac{\partial u}{\partial z}\right).$$

5. Sodann

$$Q = \xi' \eta' = \xi\eta + \xi v + \eta u + uv, \frac{\partial Q}{\partial u} = \eta + v, \frac{\partial Q}{\partial v} = \xi + u,$$

also

$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = v, \frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} = u$$

und

$$\text{VIII}_1) \quad \mu \frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt} = \mu \frac{d\overline{\xi\eta}}{dt} + \frac{\partial \overline{\mu \xi^2 \eta}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{\eta^2 \xi}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{\xi \eta \zeta}}{\partial z} + \mu \overline{\xi^2} \frac{\partial v}{\partial x} + \mu \overline{\eta^2} \frac{\partial u}{\partial y} + \mu \overline{\xi \eta} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right) + \mu \overline{\eta \zeta} \frac{\partial u}{\partial z} + \mu \overline{\zeta \xi} \frac{\partial v}{\partial z}.$$

Wenn Gase sich in Ruhe befinden, ist mit sehr grosser Annäherung

$$6) \qquad \overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{p}{\mu}$$

und ausserdem

$$7) \qquad \overline{\xi\eta} = \overline{\eta\zeta} = \overline{\zeta\xi} = 0$$

und überhaupt sind alle Mittelwerthe von Functionen, in denen eine Geschwindigkeit in ungerader Potenz enthalten ist, gleich Null. Hiervon können wir in erster Näherung jedenfalls Gebrauch machen, dann wird

$$\text{VII}_2) \quad \frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} = \frac{d\frac{p}{\mu}}{dt} + \frac{2p}{\mu} \frac{\partial u}{\partial x},$$

$$\text{VIII}_2) \quad \frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt} = \frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right).$$

6. Die Ableitung von $\frac{D\overline{\xi'(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)}}{Dt}$ erfordert mehr Rechnung. Wir haben

$$\begin{aligned} Q &= (\xi + u)[(\xi + u)^2 + (\eta + v)^2 + (\zeta + w)^2] \\ &= \xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + u(u^2 + v^2 + w^2) \\ &\quad + \xi(u^2 + v^2 + w^2) + u(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \\ &\quad + 2\xi^2 u + 2\xi\eta v + 2\xi\zeta w + 2\xi u^2 + 2\eta uv + 2\zeta uw. \end{aligned}$$

Somit wird

$$\overline{Q} = \overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + u(u^2 + v^2 + w^2) + u\overline{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + 2\overline{\xi^2}u + 2\overline{\xi\eta}v + 2\overline{\xi\zeta}w.$$

Indem wir wieder in erster Näherung alle Mittelwerthe mit ungerader Potenz der Geschwindigkeit fortlassen und $\overline{\zeta^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\xi^2}$ ansetzen, erhalten wir

$$\overline{Q} = u(u^2 + v^2 + w^2) + 5u\overline{\xi^2}.$$

Somit wird

$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = (3u^2 + v^2 + w^2) + 5\overline{\xi^2},$$

$$\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} = 2uv, \quad \frac{\partial \overline{Q}}{\partial w} = 2uw.$$

Weiter ist, wiederum unter entsprechenden Vernachlässigungen

$$\overline{\xi Q} = \overline{\xi^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + \overline{\xi^2}(3u^2 + v^2 + w^2),$$

$$\overline{\xi^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} = \overline{\xi^2}(3u^2 + v^2 + w^2) + 5\overline{\xi^2}\,\overline{\xi^2},$$

$$\overline{\eta Q} = 2\overline{\eta^2}uv, \quad \overline{\eta^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} = 2\overline{\eta^2}uv,$$

$$\overline{\zeta Q} = 2\overline{\xi^2}uw, \quad \overline{\xi^2}\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w} = 2\overline{\xi^2}uw.$$

Wenn die Bewegung des Gases als Ganzes nicht zu heftig ist, dürfen wir für die Vertheilung der molekularen Geschwindigkeiten innerhalb derselben das nämliche Gesetz anwenden, welches im Ruhezustande herrscht. Demnach ist

$$\overline{\xi^4} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^4 e^{-\varepsilon^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Die Integrationen nach η und ζ ergeben $\frac{\pi}{\varepsilon^2}$, es bleibt also

$$\overline{\xi^4} = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^4 e^{-\varepsilon^2\xi^2} d\xi$$

und dieses ist nach den Gleichungen auf Seite 139

$$\overline{\xi^4} = \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\varepsilon^5}\right)\frac{4!}{2^4\,2!}\sqrt{\pi} = \frac{3}{4\varepsilon^4} = \frac{1}{3}\overline{(\psi^2)}^2.$$

Nun ist aber $\overline{\psi^2} = 3\overline{\xi^2}$, also wird

$$\overline{\xi^4} = 3\overline{\xi^2}\,\overline{\xi^2}.$$

Ferner haben wir

$$\overline{\xi^2\eta^2} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2\eta^2 e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

$$= \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2\eta^2 e^{-\varepsilon^2(\xi^2+\eta^2)}\, d\xi\, d\eta.$$

Da nun die ξ, η von einander unabhängig sind, haben wir

$$\overline{\xi^2\eta^2} = \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^2 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\varepsilon^2\xi^2} d\xi\right)\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \eta^2 e^{-\varepsilon^2\eta^2} d\eta\right)$$

$$= \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon^3}\right)\frac{2!}{2^2 1!}\sqrt{\pi}\left(\frac{1}{\varepsilon^3}\right)\frac{2!}{2^2\, 1!}\sqrt{\pi} = \frac{1}{4\,\varepsilon^4},$$

woraus folgt

$$\overline{\xi^2\eta^2} = \overline{\xi^2\zeta^2} = \frac{1}{9}\,\overline{(\psi^2)}\,\overline{(\psi^2)} = \overline{\xi^2}\,\overline{\xi^2}.$$

Hiernach können wir $\overline{\xi\, Q}$ auch schreiben

$$\overline{\xi\, Q} = 3\,\overline{\xi^2}\,\overline{\xi^2} + \overline{\xi^2}\,\overline{\eta^2} + \overline{\xi^2}\,\overline{\zeta^2} = 5\,\overline{\xi^2}\,\overline{\xi^2}.$$

Demnach fallen in der Gleichung I_6) die zweite, dritte und vierte Zeile ganz fort. In der ersten Zeile aber ist unter gleicher Vernachlässigung

$$\left(\frac{d\overline{Q}}{dt}\right)_{u,v,w} = u\,\frac{d(3\,\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})}{dt} = 5\,u\,\frac{d\overline{\xi^2}}{dt}.$$

Alles zusammen erhalten wir:

$$IX_1)\quad \mu\,\frac{D\overline{\xi'(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt} = 5\,\mu\,u\,\frac{d\overline{\xi^2}}{dt} + \mu\left(\overline{\xi^2}\,\frac{\partial(3\,u^2+v^2+w^2)}{\partial x}\right.$$

$$\left. + 2\,\overline{\eta^2}\,\frac{\partial\, u\, v}{\partial\, y} + 2\,\overline{\zeta^2}\,\frac{\partial\, u\, w}{\partial\, z}\right) + 5\,\mu\,\overline{\xi^2}\,\frac{\partial\,\overline{\xi^2}}{\partial\, x},$$

da die sechste Zeile wieder zu vernachlässigen ist; also indem wieder

$$\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{p}{\mu}$$

gesetzt wird

$$IX_2)\quad \frac{D\overline{\xi'(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt} = 5\,u\,\frac{d\,\frac{p}{\mu}}{dt} + 2\,\frac{p}{\mu}\left(3\,u\,\frac{\partial u}{\partial x} + v\,\frac{\partial v}{\partial x}\right.$$

$$\left. + w\,\frac{\partial w}{\partial x} + u\,\frac{\partial v}{\partial y} + v\,\frac{\partial u}{\partial y} + u\,\frac{\partial w}{\partial z} + w\,\frac{\partial u}{\partial z}\right) + 5\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial\,\frac{p}{\mu}}{\partial x}.$$

Indem nun zufolge VII_2) und VIII_2) und der entsprechenden Gleichungen für die anderen Geschwindigkeiten

$$2u\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt} + 4\frac{p}{\mu}u\frac{\partial u}{\partial x} = 2u\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt},$$
$$2\frac{p}{\mu}v\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right) = 2v\frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt},$$
$$2\frac{p}{\mu}w\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) = 2w\frac{D\overline{\xi'\zeta'}}{Dt}$$

ist, geht die obige Gleichung über in

$$IX_3) \quad \frac{D\overline{\xi'(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)}}{Dt} = 3u\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt} + 2u\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) + 2u\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} + 2v\frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt} + 2w\frac{D\overline{\xi'\zeta'}}{Dt} + 5\frac{p}{\mu}\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial x}.$$

Die beiden ersten Glieder rechts können wir noch fortlassen, denn bei gleicher Vernachlässigung giebt V_1)

$$V_1') \quad \frac{d\overline{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{dt} = -2\left(\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x} + \overline{\eta^2}\frac{\partial v}{\partial y} + \overline{\zeta^2}\frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

das ist

$$V_2') \quad 3\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt} + 2\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = 0,$$

auf welche Gleichung wir übrigens bald zurückzukommen haben. Zuletzt ist also

$$IX_4) \quad \frac{D\overline{\xi'(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)}}{Dt} = 2\left\{u\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} + v\frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt} + w\frac{D\overline{\xi'\zeta'}}{Dt}\right\} + 5\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{p}{\mu}\right)}{\partial x}.$$

Uebrigens ersieht man aus dieser Gleichung, dass man

$$\frac{D\overline{\xi'(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)}}{Dt}$$

auch berechnen kann, sobald dieses mit den anderen Grössen

$$\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt}$$

u. s. f. der Fall ist, man braucht also nur diese letzteren zu kennen.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass, weil

$$\bar{\xi} = \bar{\eta} = \bar{\zeta} = \frac{Du^2}{Dt} = \frac{Dv^2}{Dt} = \frac{Dw^2}{Dt} = \frac{Duv}{Dt} = \frac{Dvw}{Dt} = \frac{Dwu}{Dt} = 0$$

sein muss, man

$$\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\eta'^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\zeta'^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\eta'\zeta'}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\zeta'\xi'}}{Dt}$$

mit

$$\frac{D\overline{\xi^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\eta^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\zeta^2}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\eta\zeta}}{Dt}, \quad \frac{D\overline{\zeta\xi}}{Dt}$$

vertauschen darf. Für

$$\frac{D\overline{\xi'(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)}}{Dt}$$

u. s. f. ist eine solche Vertauschung nicht zulässig.

Wie bemerkt, leitet Maxwell nunmehr neue Werthe für die gleichen Veränderungen der betreffenden Grössen mit der Zeit als Functionen dieser Veränderungen selbst ab. Dazu gelangt er durch Betrachtung der Vorgänge beim Zusammenstossen von Molekeln. Da uns aber diese Vorgänge an sich unbekannt sind, macht er eine Hypothese über die Wirkung von Molekel zu Molekel überhaupt. Diese Hypothese ist sehr specieller Art und hat am meisten Schwierigkeiten geboten. Nach ihr sollen sich nämlich die Molekeln umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung gegenseitig abstossen. Ich folge den bewunderungswürdigen Rechnungen, die Maxwell auf Grund dieser Hypothese ausführt, nicht, verweise wegen derselben vielmehr auf die im Eingang dieses Abschnittes erwähnte Darstellung, die Gustav Kirchhoff von derselben gegeben hat. Angesichts der grossen Unsicherheit, in der wir uns auf diesem Gebiete befinden, ist es vielleicht gestattet, eine Hypothese durch eine andere zu ersetzen. Da nämlich die gesuchten Veränderungen jedenfalls sehr klein sein müssen, wenn nicht etwa die äusseren Einflüsse stark sind und stark variiren, so liegt es nahe, sie mit den Grössen selbst in Verbindung zu bringen. Bei den Grössen $\overline{\xi'\eta'}$ u. s. f. hat das keine Schwierigkeit, diese Grössen sind selbst sehr klein, man wird ihnen deshalb ihre Aenderungen proportional setzen. Und da diese durch Stosswirkungen entstehenden Aenderungen unter sonst gleichen Umständen mit der Zahl der dabei betheiligten Molekeln und ihrer Wucht zunehmen müssen, wird man sie auch proportional der Zahl der Molekeln in der Raumeinheit und der Masse der Molekeln, also überhaupt proportional der Dichte des Gases annehmen.

Hiernach setzen wir

$$8) \qquad \frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt} = \frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt} = a\mu\overline{\xi\eta}, \quad \frac{D\overline{\eta'\zeta'}}{Dt} = \frac{D\overline{\eta\zeta}}{Dt} = a\mu\overline{\eta\zeta},$$

$$\frac{D\overline{\zeta'\xi'}}{Dt} = \frac{D\overline{\zeta\xi}}{Dt} = a\mu\overline{\zeta\xi},$$

so dass die Veränderungen verschwinden, wenn die Grössen selbst verschwunden sind. Bei $\frac{D\overline{\xi^2}}{Dt}$ u. s. f., welche auch sehr kleine Beträge haben sollen, ist nicht von vornherein klar, welchen Functionen sie proportional zu setzen sind. Bedenkt man aber, dass mit sehr grosser Annäherung

$$\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = 3\,\frac{p}{\mu}$$

und

$$\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{p}{\mu}$$

ist, so bieten sich die Functionen

$$\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\xi^2},\ \overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\eta^2},\ \overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\zeta^2}$$

fast von selbst dar. Wir setzen also

$$9)\qquad \begin{aligned} \frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} &= \frac{D\overline{\xi^2}}{Dt} = \mathfrak{b}\mu\,\overline{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 - 3\xi^2)},\\ \frac{D\overline{\eta'^2}}{Dt} &= \frac{D\overline{\eta^2}}{Dt} = \mathfrak{b}\mu\,\overline{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 - 3\eta^2)},\\ \frac{D\overline{\zeta'^2}}{Dt} &= \frac{D\overline{\zeta^2}}{Dt} = \mathfrak{b}\mu\,\overline{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 - 3\zeta^2)}. \end{aligned}$$

Gleichungen derselben Art sind es aber, zu denen Maxwell auf Grund seiner Hypothese von der Kraftwirkung zwischen den Molekeln gelangt, für die $\frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt}$ u. s. f. stimmen sie der Form nach genau mit diesen überein, für $\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt}$ in so fern nicht, als die Proportionalität für $\overline{\eta^2 + \zeta^2} - 2\overline{\xi^2}$ angegeben wird, was aber offenbar dasselbe ist, wie das Obige. Darin jedoch besteht — abgesehen von der Anschaulichkeit der Maxwell'schen Hypothese — ein Unterschied, der aber, wie wir bald sehen werden, nur scheinbar ist, dass nämlich die Maxwell'sche Theorie sogleich auch zwischen den Constanten $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ eine Beziehung ergiebt, nämlich

$$\mathfrak{b} = -\frac{1}{3}\,\mathfrak{a},$$

so dass sie nur eine Constante enthält. Wir haben nun zufolge VII) bis IX)

$$\overline{\xi^2} = \frac{p}{\mu}\left(1 - \frac{2}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}\frac{\partial u}{\partial x}\right) - \frac{1}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt},$$

$$\overline{\eta^2} = \frac{p}{\mu}\left(1 - \frac{2}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}\frac{\partial v}{\partial y}\right) - \frac{1}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt},$$

$$X_1) \quad \overline{\zeta^2} = \frac{p}{\mu}\left(1 - \frac{2}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}\frac{\partial w}{\partial z}\right) - \frac{1}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt},$$

$$\overline{\xi\eta} = \frac{p}{\mathfrak{a}\,\mu\,\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right),$$

$$\overline{\eta\zeta} = \frac{p}{\mathfrak{a}\,\mu\,\mu}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right),$$

$$\overline{\zeta\xi} = \frac{p}{\mathfrak{a}\,\mu\,\mu}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right).$$

Um auch für die folgenden drei Grössen Mittelwerthe zu erlangen, beachtet man erst, dass wegen der bereits gegebenen Gleichung

$$\overline{\xi'(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)} = \overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + u(u^2 + v^2 + w^2) + u\overline{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + 2\overline{\xi^2}u + 2\overline{\xi\eta}v + 2\overline{\xi\zeta}w$$

$$\frac{D\overline{\xi'(\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2)}}{Dt} = \frac{D\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{Dt} + u\frac{D\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}}{Dt} + 2u\frac{D\overline{\xi^2}}{Dt} + 2v\frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt} + 2w\frac{D\overline{\xi\zeta}}{Dt}$$

ist, woselbst noch das zweite Glied fortfällt, weil $\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ sich durch die Molekularstösse nicht ändern soll. Wiederum ist $\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}$ eine kleine Grösse, bleiben wir im Rahmen unserer bisherigen Annahmen, so werden wir also setzen

$$10_1) \quad \frac{D\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{Dt} = \mathfrak{c}\mu\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \quad \frac{D\overline{\eta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{Dt}$$

$$= \mathfrak{c}\mu\overline{\eta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \quad \frac{D\overline{\zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{Dt} = \mathfrak{c}\mu\overline{\zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

Auch das entspricht der Maxwell'schen Berechnung aus seiner Hypothese, nur dass bei ihm wieder die Constante $\mathfrak{c}$ durch $\mathfrak{a}$ bestimmt ist, es ist

$$\mathfrak{c} = +\frac{2}{3}\,\mathfrak{a}.$$

Vergleichen wir nunmehr die Beziehung

$$10_2) \quad \frac{D\,\overline{\xi'(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt} = c\mu\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} + 2u\frac{D\overline{\xi^2}}{Dt} + 2v\frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt} + 2w\frac{D\overline{\xi\zeta}}{Dt}$$

mit der unter IX_3) gegebenen, so folgen sofort die Gleichungen

$$X_2) \quad \begin{aligned} \overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} &= \frac{1}{\mu c}\left(5\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial x}\right), \\ \overline{\eta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} &= \frac{1}{\mu c}\left(5\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial y}\right), \\ \overline{\zeta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} &= \frac{1}{\mu c}\left(5\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial z}\right). \end{aligned}$$

Die Gleichungen unter X) stellen die in zweiter Annäherung für die betreffenden Grössen gerechneten Werthe dar, nachdem in erster Annäherung für $\overline{\xi^2}, \overline{\eta^2}, \overline{\zeta^2}$ der Werth $\frac{p}{\mu}$, für die anderen 0 angenommen war.

Es soll nun gezeigt werden, wie man auch zu der Maxwell'schen Beziehung zwischen den Proportionalitätsfactoren gelangen kann. Zunächst zu der zwischen a und b; nämlich es ist

$$\xi\eta = \frac{1}{4}[(\xi+\eta)^2 - (\xi-\eta)^2],$$

also auch

$$\frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt} = \frac{1}{4}\frac{D\overline{[(\xi+\eta)^2-(\xi-\eta)^2]}}{Dt} = \frac{1}{4}\frac{D\overline{[(\xi+\eta)^2]}}{Dt} - \frac{1}{4}\frac{D\overline{[(\xi-\eta)^2]}}{Dt}.$$

Grössen nun wie $(\xi+\eta)^2$ und $(\xi-\eta)^2$ unterscheiden sich in ihrem Verhalten bei Gasen in keiner Weise von Grössen wie ξ^2 oder η^2 oder ζ^2. Sie durchlaufen genau das nämliche Gebiet von Werthen zwischen $-\infty$ und $+\infty$, sie nehmen, wie ξ oder η oder ζ, jeden der Werthe und in gleicher Weise positiv wie negativ an. Das Maxwell'sche Gesetz für die Vertheilung der Geschwindigkeiten lehrt denn auch, dass beispielsweise

$$\overline{\xi+\eta} = 0, \quad \overline{(\xi+\eta)^2} = \overline{2\xi^2} = \overline{2\eta^2} = \overline{2\zeta^2}$$

ist, wenn das Gas sich in Ruhe befindet. Bewegt sich das Gas, so wird das nicht genau zutreffen, aber da wir uns hier mit Näherungsrechnungen beschäftigen, können wir Grössen wie $\overline{(\xi+\eta)^2}$ so behandeln wie eine Grösse $2\overline{\xi^2}$ oder $2\overline{\eta^2}$ oder $2\overline{\zeta^2}$. Gleiches gilt von $\overline{(\xi-\eta)^2}$. Da wir nun angenommen haben, es sei

$$\frac{D\overline{\xi^2}}{Dt} = \mu\mathfrak{b}(\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\xi^2}),$$

so ist hiernach gleicher Weise zu setzen

$$\frac{D\overline{(\xi + \eta)^2}}{Dt} = \mu\mathfrak{b}[\overline{2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} - 3\overline{(\xi + \eta)^2}],$$

$$\frac{D\overline{(\xi - \eta)^2}}{Dt} = \mu\mathfrak{b}[\overline{2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} - 3\overline{(\xi - \eta)^2}].$$

Also wird

$$\frac{1}{4}\frac{D\overline{(\xi + \eta)^2}}{Dt} - \frac{1}{4}\frac{D\overline{(\xi - \eta)^2}}{Dt} = -3\mathfrak{b}\mu\overline{\xi\eta}.$$

Dieselbe Grösse ist aber auch $\frac{D\overline{\xi\eta}}{Dt}$ und da dieses $\mathfrak{a}\overline{\xi\eta}$ sein sollte, haben wir

$$\mathfrak{a} = -3\mathfrak{b}.$$

Das ist aber die erste Maxwell'sche Gleichung zwischen $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$.

Ferner haben wir

$$\frac{D\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}}{4} = \left(\frac{D\overline{[a(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + b\xi]^2}}{4abDt} - \frac{D\overline{[a(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - b\xi]^2}}{4abDt}\right).$$

Wenn nun a und b stets positive oder stets negative Grössen sind, worunter a eine Zahl, b eine Geschwindigkeit sein muss, so verhält sich $a(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + b\xi$ nicht anders wie die Grösse $b\xi$, vermehrt um eine stets positive oder stets negative und unveränderliche Grösse. Hieraus aber können wir in ähnlicher Weise wie im vorigen Falle schliessen, dass wenigstens $\mathfrak{c}$ dem a proportional sein muss. Nunmehr ergiebt sich:

Macht man die einzige Hypothese, dass die durch Zusammenstösse von Molekeln bedingte Aenderung des mittleren Quadrates einer linearen Function $a\xi + b\eta + c\zeta + d$ der Geschwindigkeiten gleich ist

$$11)\quad \frac{D\overline{(a\xi' + b\eta' + c\zeta' + d)^2}}{Dt} = \mu\mathfrak{b}\left[(a^2 + b^2 + c^2)\overline{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + \overline{d^2} - 3\left(\overline{a\xi + b\eta + c\zeta + \frac{d}{\sqrt{3}}}\right)^2\right],$$

so ist

$$\mathfrak{a} = -3\mathfrak{b},$$

$\mathfrak{c}$ proportional $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$.

Namentlich auf die erstere Beziehung muss besonderer Werth gelegt werden, und diese ist zweifelsohne mit grosser Annäherung richtig.

Noch weiteres Vordringen erfordert Untersuchung der molekularen Vorgänge, worauf ich später zurückkomme. Ich bemerke nur, dass die beiden Maxwell'schen Gleichungen

$$\mathfrak{a} = -3\mathfrak{b},$$
$$\mathfrak{c} = -2\mathfrak{b} = +\frac{2}{3}\mathfrak{a}$$

der Erfahrung gegenüber sich sehr verschieden verhalten, die erstere hat sich wenigstens für einatomige Gase bewahrheitet, die zweite aber nicht. Wir haben aber nunmehr, indem mit $\mathfrak{z}$ eine Zahl bezeichnet und

$$\mathfrak{c} = -\mathfrak{z}\mathfrak{b}$$

gesetzt wird, indem ferner die in erster Näherung richtige Gleichung unter V_2') beachtet wird

XI)
$$\mu\overline{\xi^2} = X_x = p - \frac{2}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{2}{9\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$
$$\mu\overline{\eta^2} = Y_y = p - \frac{2}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{2}{9\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),$$
$$\mu\overline{\zeta^2} = Z_z = p - \frac{2}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{2}{9\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right);$$
$$\mu\overline{\xi\eta} = X_y = -\frac{1}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) = Y_x,$$
$$\mu\overline{\eta\zeta} = Y_z = -\frac{1}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) = Z_y,$$
$$\mu\overline{\zeta\xi} = Z_x = -\frac{1}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) = X_z;$$

$$\mu\overline{\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = 2\mu q_x = -\frac{5}{\mathfrak{z}\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial x},$$
$$\mu\overline{\eta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = 2\mu q_y = -\frac{5}{\mathfrak{z}\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial y},$$
$$\mu\overline{\zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = 2\mu q_z = -\frac{5}{\mathfrak{z}\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial\frac{p}{\mu}}{\partial z}.$$

Dass diese Gleichungen selbst als Ergebniss einer Näherungsrechnung nur für einatomige Gase gelten, erhellt aus der mehrmaligen Anwendung der Gleichung unter V_2'). Diese Gleichung war nämlich

$$V_2') \quad 3\mu\frac{d\frac{p}{\mu}}{dt} + 2p\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = 0.$$

Zufolge der Continuitätsgleichung aber ist der Factor von $2p$ gleich

$$-\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt},$$

also wird

$$3\,\frac{d\,\frac{p}{\mu}}{dt} - 2\,\frac{p}{\mu^2}\frac{d\mu}{dt} = 0,$$

woraus folgt

$$3\,\frac{d(pv)}{dt} + 2\,p\,\frac{dv}{dt} = 0$$

oder nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze

$$-\frac{3}{2} = \frac{p}{R}\frac{dv}{d\vartheta} = \frac{\vartheta}{v}\frac{dv}{d\vartheta}.$$

Nun folgt aber die Gleichung V_2') aus der allgemeinen Gleichung V_1), indem wir daselbst rechts nichts weiter behielten als die Glieder, die mit $\overline{\xi^2}$, $\overline{\eta^2}$, $\overline{\zeta^2}$ multiplicirt waren, und in diesen auch noch näherungsweise setzten

$$\overline{\mu\,\xi^2} = \overline{\mu\,\eta^2} = \overline{\mu\,\zeta^2} = p,$$

das heisst, wir haben einen adiabatischen Vorgang ohne Temperaturbewegung und ohne Reibung in Rechnung gezogen. Also sind dv und $d\vartheta$ die in Abschnitt 34 für adiabatische Vorgänge mit (dv), $(d\vartheta)$ bezeichneten Aenderungen und folglich haben wir gemäss 12) in diesem Abschnitte

$$\frac{dv}{d\vartheta} = \frac{(dv)}{(d\vartheta)} = -\frac{vC}{R\vartheta}.$$

Also wird

$$+\frac{3}{2} = \frac{C}{R},$$

oder

$$\frac{2}{3} = \frac{c_p}{c_v} - 1,$$

das heisst

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}.$$

Diese Bedingung ist aber nur erfüllt für einatomige Gase, also gelten auch die Gleichungen XI) nur für einatomige Gase. Ausserdem ist zu beachten, dass diese Gleichungen nur Näherungsgleichungen darstellen, sie sind nach den Gleichungen

$$\overline{\mu\,\xi^2} = p,\ \overline{\mu\,\eta^2} = p,\ \overline{\mu\,\zeta^2} = p,\ \overline{\mu\,\xi\,\eta} = 0,\ \overline{\mu\,\eta\,\zeta} = 0,\ \overline{\mu\,\zeta\,\xi} = 0,$$
$$q_x = 0,\ q_y = 0,\ q_z = 0$$

die nächste Näherung. Die erste Näherung trägt der durch die Bewegung entstehenden Reibung und dadurch bedingten Wärmebewegung keine Rechnung, die zweite thut es zum Theil.

Noch ergiebt die Vergleichung der sechs ersten Gleichungen unter XI) mit dem entsprechenden Systeme unter 4) in dem voraufgehenden Abschnitte

$$\text{XII}_1) \quad \varrho = \frac{1}{3\mathfrak{b}} \frac{p}{\mu}, \quad \varrho' = \frac{1}{3} \varrho.$$

Die Gleichung für ϱ' entspricht, wie wir bereits wissen, in der That der für einatomige Gase.

Nun hängt $\frac{p}{\mu}$ nur von der Temperatur ab, nicht vom Druck und der Dichte. Es ist also auch

$$\text{XII}_2) \quad \varrho = \frac{R}{3\mathfrak{b}} \vartheta, \quad \varrho' = \frac{1}{3} \frac{R}{3\mathfrak{b}} \vartheta.$$

Ferner ist R umgekehrt proportional dem Molekulargewicht des Gases. Also bekommen wir, Alles zusammengefasst, den zuerst von Maxwell entdeckten Satz:

Der Reibungscoëfficient einatomiger idealer Gase ist vom Druck und von der Dichte des Gases unabhängig, ist ferner proportional der absoluten Temperatur und unter gleichen Umständen umgekehrt proportional dem Molekulargewicht.

Die Beschränkung auf gleiche Umstände bezieht sich auf gleiche Beschaffenheit der Molekeln (gleiche Form, gleiche Atomzahl u. s. f.).

Führt man in den sechs ersten Gleichungen unter XI) die nunmehr durch ϱ ausgedrückte Grösse $\frac{1}{3\mathfrak{b}} \frac{p}{\mu}$ ein und bildet die Bewegungsgleichungen unter III_1), so folgen die früheren Gleichungen unter 28) im voraufgehenden Abschnitte, woselbst man noch, da es sich um einatomige Gase handelt, ϱ^* durch $-\frac{1}{3}\vartheta$ zu ersetzen hätte. Doch ist dabei ϱ wie eine Constante behandelt. Dass sie es nicht ist, wissen wir jetzt, sie hängt noch von der Temperatur ab, es hätten also die Glieder

$$\frac{\partial \varrho}{\partial x}, \quad \frac{\partial \varrho}{\partial y}, \quad \frac{\partial \varrho}{\partial z},$$

welche gleich

$$\frac{R}{3\mathfrak{b}} \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \quad \frac{R}{3\mathfrak{b}} \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \quad \frac{R}{3\mathfrak{b}} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}$$

sind, mit den betreffenden Factoren multiplicirt, noch berücksichtigt werden müssen. Die gewöhnliche Theorie thut das nicht. Auch ist dieses nur nöthig, wenn innerhalb des Gases Temperaturdifferenzen vorhanden sind, was freilich bei den meisten Bewegungsexperimenten der Fall ist. Vollständig haben wir also, wenn die in 28) des vorigen Abschnittes rechts schon enthaltenen Glieder mit

$$\left(\mu \frac{du}{dt}\right)_\vartheta, \quad \left(\mu \frac{dv}{dt}\right)_\vartheta, \quad \left(\mu \frac{dw}{dt}\right)_\vartheta$$

bezeichnet werden:

XIII)
$$\mu \frac{du}{dt} = \left(\mu \frac{du}{dt}\right)_\vartheta + 2\left[\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right]\frac{\partial \varrho}{\partial x} + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial y} + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial z},$$

$$\mu \frac{dv}{\partial t} = \left(\mu \frac{dv}{\partial t}\right)_\vartheta + 2\left[\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right]\frac{\partial \varrho}{\partial y} + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial z} + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial x},$$

$$\mu \frac{\partial w}{dt} = \left(\mu \frac{dw}{\partial t}\right)_\vartheta + 2\left[\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{1}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)\right]\frac{\partial \varrho}{\partial z} + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial x} + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial y},$$

woselbst, um es nochmals hervorzuheben:

$$\text{XII}_2) \quad \varrho = \frac{R}{3\mathfrak{b}}\vartheta$$

ist. Die Bewegungsgleichungen werden dann freilich ganz intractabel. Die Gleichung V_3) für die Wärmebewegung geht unter Benutzung der Formeln unter XI) über in

XIV)
$$3\mu \frac{d\frac{p}{\mu}}{dt} = \frac{\partial\left(k' \frac{\partial \frac{p}{\mu}}{\partial x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(k' \frac{\partial \frac{p}{\mu}}{\partial y}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(k' \frac{\partial \frac{p}{\mu}}{\partial z}\right)}{\partial z}$$
$$- 2\left\{p\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) - 2\varrho\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \frac{\partial w}{\partial z}\right)^2\right]$$
$$+ \frac{2}{3}\varrho\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 - \varrho\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 - \varrho\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right)^2$$
$$- \varrho\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right)^2\Big\},$$

woselbst

$$k' = \frac{5}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}$$

gesetzt ist.

Sehen wir für einen Moment von allen Bewegungen ab, so dass nur die erste Zeile stehen bleibt, und beachten, dass

$$\frac{p}{\mu} = R\vartheta$$

ist, so wird

$$3\mu \frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\partial\left(k' \frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(k' \frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(k' \frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z}.$$

Für diesen Fall giebt aber die Theorie von Fourier

$$\mu c_v \frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\partial\left(\bar{k} \frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(\bar{k} \frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(\bar{k} \frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z},$$

also haben wir

$$k' = 3 \frac{\bar{k}}{c_v},$$

und umgekehrt

$$\text{XII}_3) \quad \bar{k} = \frac{k'}{3} c_v = \frac{5 c_v}{3 \mathfrak{z} \mathfrak{b}} \frac{p}{\mu} = \frac{5 R c_v}{3 \mathfrak{z} \mathfrak{b}} \vartheta = \frac{5 c_v}{\mathfrak{z}} \varrho.$$

In der Maxwell'schen Theorie ist die Zahl $\mathfrak{z} = 2$. Andere Theorieen geben andere Werthe, wie wir bald sehen werden. Jedenfalls folgt:

Der Coëfficient für innere Leitung der Wärme ist bei einatomigen Gasen unabhängig von Druck und Dichte, und proportional der absoluten Temperatur. Ausserdem ist der Coëfficient proportional der specifischen Wärme bei constantem Volumen und dem Reibungscoëfficienten.

Indessen setzt das alles voraus, dass die Grösse $\mathfrak{b}$ eine wirkliche Constante ist. Dieses kann kaum zutreffen, denn, wenn die Molekeln beispielsweise gar nicht zusammenstossen, sollte $\mathfrak{b}$ gleich Null sein, und fast Null sollte es sein, wenn die Molekeln sich sehr lange bewegen, ehe sie zusammenstossen. Man wäre geneigt, da sonst die Häufigkeit der Zusammenstösse in den Formeln gar nicht zum Ausdruck kommt, $\mathfrak{b}$ umgekehrt proportional der Bewegungsdauer anzunehmen (s. S. 302).

Weitere Näherungen sind bis jetzt — soviel bekannt — noch nicht gerechnet worden.

40. Deutung und Erweiterung der Maxwell'schen Theorie der Gase, Verhältniss zur gewöhnlichen Theorie.

Die wichtigen Ergebnisse gelten, wie wir gesehen haben, angenähert nur für einatomige Gase. Wie die Rechnungen und Hypothesen zu ändern sind, wenn es sich um mehratomige Gase handelt, scheint leicht dargethan werden zu können. Nehmen wir beispielsweise die Gleichungen für $\overline{\xi^2}$, so hatten wir aus VII_1) bei Fortlassung der zu vernachlässigenden Grössen ermittelt

$$\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} = \frac{d\overline{\xi^2}}{dt} + 2\overline{\xi^2} \frac{\partial u}{\partial x}$$

und dann hatten wir noch die Hypothese gemacht

$$\text{c)} \quad \frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} = 6\mu(\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} - 3\overline{\xi^2}).$$

Weiter hatten wir

$$\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = 3\frac{p}{\mu}$$

gesetzt und

$$\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{p}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x},$$

was wir als erste Näherung bezeichneten. Allein zunächst ist jedenfalls

$$\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = 2R^*\vartheta$$

eine Gleichung, die für alle idealen Gase gilt, nicht bloss für einatomige. Dagegen ist

$$\frac{p}{\mu} = R\vartheta.$$

Die Substitution

$$\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} = 3\frac{p}{\mu}$$

würde also verlangen, dass

$$3R = 2R^*$$

ist, eine Beziehung, die, wie wir bereits wissen (S. 195), nur für einatomige Gase besteht. Soll nun aber doch, wie die Erfahrung durchaus erwarten muss, in den Ausdrücken für X_x u. s. f. das erste wichtigste Glied p sein, ohne jeden Factor, so müssen wir offenbar unsere Hypothese, ohne sie im Wesen zu ändern, anders fassen, und zwar haben wir, wie sofort zu sehen ist, in derselben statt $\overline{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ zu setzen $\frac{3p}{\mu}$. Alsdann lautet diese Hypothese also

$$\frac{D\overline{\xi'^2}}{Dt} = 6\mu\left(3\frac{p}{\mu} - 3\overline{\xi^2}\right)$$

und allgemein, um auch $\frac{D\overline{\xi'\eta'}}{Dt}$ u. s. f. zu erhalten:

$$\text{12)} \quad \frac{D\overline{(a\xi' + b\eta' + c\zeta' + d)^2}}{Dt} = \mu 6\left[(a^2 + b^2 + c^2)\frac{3p}{\mu} + \overline{d^2} - 3\left(a\xi + b\eta + c\zeta + \frac{d}{3}\right)^2\right].$$

Das ist ganz unerlässlich, und auch die Maxwell'sche Theorie muss zu derselben Beziehung führen, wie übrigens Boltzmann, §. 22 des ersten Bandes seiner Vorlesungen über Gastheorie, durch seine Formeln anzudeuten scheint. Sonst erhält man eben in X_x, Y_y, Z_z

nicht p als erstes Glied, sondern p multiplicirt mit einem Factor, der nur bei einatomigen Gasen 1, bei anderen nicht 1 ist.

Eine wichtige Folge der neuen Fassung der Hypothese ist dann freilich, dass

$$13_1) \qquad \frac{D\overline{(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt} = 3\mathfrak{b}\mu\left(3\,\frac{p}{\mu} - \overline{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}\right)$$

wird, also nicht mehr Null ist. Indessen sehe ich nicht, was diesem Ergebnisse entgegenstehen sollte. $\overline{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}$ ist nur noch die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung, nicht mehr die ganze lebendige Kraft und nur von letzterer würden wir Unveränderlichkeit durch die Stösse verlangen dürfen.

Die obige Formel würde ergeben

$$13_2) \qquad \frac{D\,\overline{(\xi'^2+\eta'^{2'}+\zeta'^2)}}{Dt} = 3\mathfrak{b}\mu\,(3R - 2R^*)\vartheta,$$

oder

$$13_3) \qquad \frac{D\,\overline{(\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}}{Dt} = 9\mathfrak{b}\mu\,\frac{2R^*}{3R}\left(\frac{3R}{2R^*} - 1\right)\frac{p}{\mu},$$

was wir bald zu benutzen haben werden.

Nunmehr wäre also die Gleichung für $\overline{\xi^2}$ [nämlich VII_1)]

$$XV_1) \quad 3\mathfrak{b}\mu\left(\frac{p}{\mu} - \overline{\xi^2}\right) = \frac{d\overline{\xi^2}}{dt} + 2\overline{\xi^2}\,\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Eigentlich ist das eine Differentialgleichung für $\overline{\xi^2}$ und als solche wird sie auch von Maxwell und Boltzmann aufgefasst. Nur sind wir nicht in der Lage, diese Gleichung zu integriren, wenn nicht die Bewegung selbst schon gegeben ist, die ja erst zu ermitteln ist. So hätte man beispielsweise, wenn die Bewegung ohne relative Unterschiede geschieht, derartig, dass $\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial z} = 0$ ist:

$$3\mathfrak{b}\mu\left(\frac{p}{\mu} - \overline{\xi^2}\right) = \frac{d\overline{\xi^2}}{dt}$$

und hierin wäre $\frac{d\overline{\xi^2}}{dt}$ ein gewöhnlicher Differentialquotient von $\overline{\xi^2}$ nach der Zeit, und da dann auch μ und $\frac{p}{\mu}$ constant sein müsste, hätte man

$$\overline{\xi^2} = \frac{p}{\mu} - \mathfrak{b}\,e^{-3\mathfrak{b}\mu t},$$

wo $\mathfrak{b}$ eine neue Constante bedeutet, die für einatomige Gase Null ist. Die Gleichung in etwas anderer Form steht auch im Boltzmann'schen Werke an der angeführten Stelle, und Maxwell nennt den reciproken Exponenten, also

$$\text{XVI)} \quad \frac{1}{3\,\mathfrak{b}\,\mu} = \tau,$$

die Relaxationszeit. Die Integration ist nun allgemein nicht ausführbar, also müsste man eigentlich sagen: Die Gleichungen für die Bewegung von Gasen bestehen in den drei Gleichungen unter III)

$$\mu \frac{du}{dt} = \mu X - \frac{\partial X_x}{\partial x} - \frac{\partial X_y}{\partial y} - \frac{\partial X_z}{\partial z}$$

und den entsprechend gebildeten für u und v ferner den weiteren Gleichungen

$$\text{XV}_2) \quad 3\,\mathfrak{b}\,\mu \left(\frac{p}{\mu} - \frac{1}{\mu} X_x\right) = \frac{d\,\frac{1}{\mu} X_x}{dt} + 2\,\frac{1}{\mu} X_x \frac{\partial u}{\partial x}$$

und den entsprechend gebildeten für Y_y, Z_z, X_y, Y_z, Z_x.

Wir haben hiernach

$$\text{XVII)} \quad \left\{\begin{aligned}
&3\,\mathfrak{b}\,\mu \left(\frac{p}{\mu} - \frac{X_x}{\mu}\right) = \frac{d\,\frac{X_x}{\mu}}{dt} + 2\,\frac{X_x}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x},\\
&3\,\mathfrak{b}\,\mu \left(\frac{p}{\mu} - \frac{Y_y}{\mu}\right) = \frac{d\,\frac{Y_y}{\mu}}{dt} + 2\,\frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial v}{\partial y},\\
&3\,\mathfrak{b}\,\mu \left(\frac{p}{\mu} - \frac{Z_z}{\mu}\right) = \frac{d\,\frac{Z_z}{\mu}}{dt} + 2\,\frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial w}{\partial z};\\
&-3\,\mathfrak{b}\,\mu\,\frac{X_y}{\mu} = \frac{X_x}{\mu}\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial u}{\partial y} = -3\,\mathfrak{b}\,\mu\,Y_x,\\
&-3\,\mathfrak{b}\,\mu\,\frac{Y_z}{\mu} = \frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial v}{\partial z} = -3\,\mathfrak{b}\,\mu\,Z_y,\\
&-3\,\mathfrak{b}\,\mu\,\frac{Z_x}{\mu} = \frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{X_x}{\mu}\frac{\partial w}{\partial x} = -3\,\mathfrak{b}\,\mu\,X_z;\\
&-2\,\mathfrak{c}\,\mu\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = u\left(\frac{3\,d\left(\frac{X_x}{\mu}\right)}{dt} + 2\left(\frac{X_x}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right) + 5\,\frac{X_x}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{X_x}{\mu}\right)}{\partial x} = 2\,\mathfrak{c}\,\mu\,q_x,\\
&-2\,\mathfrak{c}\,\mu\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial y} = v\left(\frac{3\,d\left(\frac{Y_y}{\mu}\right)}{dt} + 2\left(\frac{X_x}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right) + 5\,\frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{Y_y}{\mu}\right)}{\partial y} = 2\,\mathfrak{c}\,\mu\,q_y,
\end{aligned}\right.$$

$$\text{XVII)}\quad \left\{ -2c\mu\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial z} = w\left(\frac{3d\left(\frac{Z_z}{\mu}\right)}{dt} + 2\left(\frac{X_x}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{Y_y}{\mu}\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{Z_z}{\mu}\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right) + 5\,\frac{Z_z}{\mu}\,\frac{\partial\left(\frac{Z_z}{\mu}\right)}{\partial z} = 2c\mu q_z. \right.$$

Und zu diesen Gleichungen gehören die anderen Gleichungen, die wir schon kennen und die ich bequemer Uebersicht wegen nochmals hinschreibe:

$$\text{XVIII)}\quad \left\{ \begin{aligned} &\mu\frac{du}{dt} = \mu X - \frac{\partial X_x}{\partial x} - \frac{\partial X_y}{\partial y} - \frac{\partial X_z}{\partial z},\\ &\mu\frac{dv}{dt} = \mu Y - \frac{\partial Y_x}{\partial x} - \frac{\partial Y_y}{\partial y} - \frac{\partial Y_z}{\partial z},\\ &\mu\frac{dw}{dt} = \mu Z - \frac{\partial Z_x}{\partial x} - \frac{\partial Z_y}{\partial y} - \frac{\partial Z_z}{\partial z},\\ &\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dt} = -\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right),\\ &-\mu\,\frac{d\left(\frac{X_x}{\mu} + \frac{Y_y}{\mu} + \frac{Z_z}{\mu}\right)}{2\,dt} = \frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right)}{\partial y}\\ &\qquad + \frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z} - \frac{3\mathfrak{b}\mu}{2}\left[3\,\frac{p}{\mu} - \left(\frac{X_x}{\mu} + \frac{Y_y}{\mu} + \frac{Z_z}{\mu}\right)\right]\\ &+ X_x\frac{\partial u}{\partial x} + Y_y\frac{\partial v}{\partial y} + Z_z\frac{\partial w}{\partial z} + X_y\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)\\ &\qquad + Y_z\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) + Z_x\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right),\\ &\qquad f\left(\frac{p}{\mu}, \vartheta\right) = 0. \end{aligned} \right.$$

Aber nun sind zwei grundsätzliche Unterschiede zwischen der Maxwell'schen und der gewöhnlichen Theorie zu betonen. Nämlich erstens die fünfte Gleichung unter XVIII), die, wie wir wissen, mit der entsprechenden Wärmegleichung der gewöhnlichen Theorie zu identificiren sein soll, ist nur eine Folge der drei Gleichungen für die Druckkräfte, sie ist einfach die Summe dieser drei Gleichungen. Dass dieses in der angegebenen Form nicht zum Vorschein kommt, liegt lediglich an den eingeführten Vernachlässigungen. Lässt man diese fallen [vergl. VII_1), 13_1) und die entsprechenden], so giebt die bezeichnete Summe, wie das ja gar nicht anders sein kann, die in Frage stehende Gleichung.

In der gewöhnlichen Theorie ist diese hervorgehobene Gleichung unabhängig von allen anderen Gleichungen, in der Maxwell'schen Theorie nicht, ihre selbstständige Existenz ist hier nur scheinbar und, wie bemerkt, eine Folge der Vernachlässigungen. Eigentlich also hat diese Gleichung als besondere zu entfallen, und es gehören zu den sechs ersten Gleichungen unter XVII) nur die vier ersten Gleichungen und die letzte Gleichung unter XVIII), so dass im Ganzen, abgesehen von den drei letzten Gleichungen unter XVII), welche nur Definitionsgleichungen sind, 11 unabhängige Gleichungen vorhanden sind. Aber wir haben 12 Grössen zu bestimmen, nämlich u, v, w, p, μ, X_x, Y_y, Z_z, X_y, Y_z, Z_x, ϑ, es fehlt also eine Gleichung, nämlich die zur Ermittelung der Temperatur. Diese fehlende Gleichung kann aus der Thermodynamik oder auch aus der Kinetik entnommen werden. Im letzteren Falle bedarf es also noch einer Gleichung für die Temperatur, wozu etwa die genommen werden kann

$$\text{XVIII')} \qquad \frac{1}{2}\left(\frac{X_x}{\mu} + \frac{Y_y}{\mu} + \frac{Z_z}{\mu}\right) = Jc_v\vartheta = R^*\vartheta.$$

Zweitens; die gewöhnliche Theorie giebt nur für die u, v, w, μ, ϑ Differentialgleichungen, dagegen für die Druckkräfte bestimmte Gleichungen. Bei der Maxwell'schen Theorie ist das nicht der Fall, diese giebt für alle Grössen lediglich Differentialgleichungen, und diese Differentialgleichungen sind derartig mit einander verbunden, dass sie nur gleichzeitig behandelt werden können. Dass man mit Hülfe von Näherungsrechnungen auch aus dieser Theorie heraus zu bestimmten Gleichungen für die Druckkräfte gelangen kann, hat auf die Deutung der Ergebnisse dieser Theorie gar keinen Einfluss. Nach ihren Ausgangsbetrachtungen kann diese Theorie gar nicht zu anderen Gleichungen gelangen als Differentialgleichungen. Demnach kann diese Maxwell'sche Theorie mit der gewöhnlichen nur in Bezug auf besondere Probleme verglichen werden. Aus den Ermittelungen mit Hülfe der durch Näherungsrechnungen erlangten expliciten Gleichungen kann kaum etwas geschlossen werden, denn die Integration ist nicht ausgeführt, sondern umgangen, und es können dabei für die Deutung wichtige Integrationsconstanten verloren sein.

Auch die Art, wie die Näherungsrechnungen geführt wurden, mahnt sehr zur Vorsicht. Sie bestanden zuerst darin, dass man in allen Gleichungen rechts vom Gleichheitszeichen Glieder, welche eine ungerade Potenz der Geschwindigkeiten enthielten, fortliess. Sodann ging man von der als unselbstständig bezeichneten fünften Gleichung unter XVIII) aus, um aus den Gleichungen für die Druckkräfte die Differentialquotienten dieser Druckkräfte nach der Zeit zu entfernen. Da diese Gleichung nur die Summe der drei ersten Gleichungen unter XVII) ist, musste noch die Annahme gemacht werden, dass sie für ge-

wisse Theile, nämlich für diejenigen, welche die Druckkräfte enthalten, dem Dreifachen einer der drei Gleichungen für die drei ersten Druckcomponenten gleichkommt, indem man setzte $\frac{X_x}{\mu} + \frac{Y_y}{\mu} + \frac{Z_z}{\mu}$ entweder gleich $3\,\frac{X_x}{\mu}$, oder gleich $3\,\frac{Y_y}{\mu}$, oder gleich $3\,\frac{Z_z}{\mu}$. Alles dieses sieht sehr künstlich und anfechtbar aus, berührt jedoch nicht die Theorie, sondern nur ihre Anwendung. Wir sind nicht in der Lage, die 12 Gleichungen, von denen noch dazu 10 Differentialgleichungen sind, zu behandeln und zu integrirten Gleichungen zu führen, und darum sind wir gezwungen, Näherungsrechnungen anzustellen, deren Resultate, wie ja bei Näherungsrechnungen immer, ungenau und zweifelhaft sind.

Wiewohl hiernach den Ergebnissen aus den Näherungsrechnungen theoretisch kein hoher Werth beizumessen ist, können sie immerhin zu erster Orientirung dienlich sein. Wir gehen dabei auch für mehratomige Gase am zweckmässigsten von den ursprünglichen Gleichungen für die $\overline{\xi^2}$ u. s. f. aus.

Bei einatomigen Gasen konnte man, wenn es sich nicht um Bewegungen handelt, die mit den Molekularbewegungen in Vergleich zu stellen sind, wie es geschehen ist,

$$\frac{d\overline{\xi^2}}{dt} \text{ durch } \frac{d\frac{p}{\mu}}{dt}$$

ersetzen und

$$\overline{\xi^2}\,\frac{\partial u}{\partial x} \text{ durch } \frac{p}{\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Letzteres verlangt, dass auch $\frac{\partial u}{\partial x}$ klein ist, also die relativen Bewegungen nicht übermässig sind.

Bei mehratomigen Gasen hätte man unter genau denselben Bedingungen $\overline{\xi^2}$ durch $\frac{2}{3}\,R^*\vartheta$, also durch

$$\frac{2}{3}\,\frac{R^*}{R}\,\frac{p}{\mu} \text{ und } \overline{\xi^2}\,\frac{\partial u}{\partial x} \text{ durch } \frac{2}{3}\,\frac{R^*}{R}\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x}$$

zu ersetzen, und dann wäre nach XV_1)

$$XV_3) \quad \overline{\xi^2} = \frac{p}{\mu} - \frac{1}{3\,\mathfrak{b}\,\mu}\left(\frac{2}{3}\,\frac{d\left(\frac{R^*}{R}\,\frac{p}{\mu}\right)}{dt} + 2\,\frac{2}{3}\,\frac{R^*}{R}\,\frac{p}{\mu}\,\frac{\partial u}{\partial x}\right).$$

Ferner hätten wir, da nunmehr zufolge 13_2)

$$\frac{D\,(\overline{\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2})}{Dt} = 3\,\mathfrak{b}\,\mu\,(3R - 2R^*)\,\vartheta = 3\,\mathfrak{b}\,\mu\left(\frac{3R - 2R^*}{R}\right)\frac{p}{\mu}$$

anzusetzen ist, nach V_1), woselbst rechts eben diese früher als Null angenommene Grösse hinzuzufügen ist:

$$V_3') \quad 3\mu \frac{d\left(\frac{2}{3}\frac{R^*}{R}\frac{p}{\mu}\right)}{dt} = +\,3\mathfrak{b}\mu^2 \frac{3R-2R^*}{R}\frac{p}{\mu} - 2\mu\frac{2}{3}\frac{R^*}{R}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right),$$

also wäre

$$\overline{\xi^2} = \frac{p}{\mu} + \frac{1}{3\mathfrak{b}\mu}\left[-\mathfrak{b}\mu\frac{3R-2R^*}{R}\frac{p}{\mu} + \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{R^*}{R}\frac{p}{\mu}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)\right] - \frac{1}{3\mathfrak{b}\mu}\,2\,\frac{2}{3}\frac{R^*}{R}\frac{p}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x}$$

oder

$$XVII_1) \quad X_x = \mu\overline{\xi^2} = p - 2(\varrho)\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{2}{3}(\varrho)\left[\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{9}{2}\mathfrak{b}\mu\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right)\right],$$

indem

$$XII_4) \quad (\varrho) = \frac{1}{3\mathfrak{b}}\frac{2}{3}\frac{R^*}{R}\frac{p}{\mu}$$

gesetzt ist. Dabei haben wir zufolge der in Abschnitt 30) angegebenen Beziehungen

$$\frac{2R^*}{3R} = \frac{2}{5}\frac{c_p}{c_p - c_v} = \frac{2}{5}\frac{k}{k-1}, \quad \frac{3R}{2R^*} - 1 = \frac{3}{2}\frac{k-\frac{5}{3}}{k} = \frac{1}{2}\frac{3k-5}{k},$$

also beispielsweise

$$XVII_2) \quad X_x = p - 2(\varrho)\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{2}{3}(\varrho)\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{9}{2}\mathfrak{b}\mu\frac{3}{2}\frac{k-\frac{5}{3}}{k}\right),$$

$$XII_5) \quad (\varrho) = \frac{1}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{2}{5}\frac{k}{k-1}.$$

Die Gleichungen für X_y u. s. f. würden ungeändert bleiben, es würde nur (ϱ) an Stelle von ϱ zu setzen sein.

Wenn man, wie das allgemein geschieht, die Variabilität des (ϱ) mit der Lage des betreffenden Punktes vernachlässigt, fällt bei der Einführung der Druckcomponenten in die Bewegungsgleichungen das Glied

$$(\varrho)\,3\mathfrak{b}\mu\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right)$$

fort. Mehratomige Gase haben dann dieselben Bewegungsgleichungen wie einatomige, nur der Reibungscoëfficient ist ein anderer, da er noch mit $\frac{2}{5}\frac{k}{k-1}$ multiplicirt erscheint. Was die Formeln unter X_2) für $\overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}$ anbetrifft, so ändern sie sich nur insofern, als an Stelle von $\frac{p}{\mu}$ überall tritt

$$\frac{2R^*}{3R}\frac{p}{\mu}.$$

Es wird also beispielsweise

$$X') \quad \overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} = \frac{5}{\mu c}\frac{2R^*}{3R}\frac{p}{\mu}\frac{\partial\left(\frac{2R^*}{3R}\frac{p}{\mu}\right)}{\partial x}.$$

Ist auch während der Bewegung $\frac{2R^*}{3R}$ unabhängig von x, y, z, so setzen wir

$$XII) \quad (c) = \frac{c}{\left(\frac{2}{3}\frac{R^*}{R}\right)^2} = c\left(\frac{5}{2}\frac{k-1}{k}\right)^2.$$

Dann bleiben die Formeln ganz ungeändert, es tritt nur (c) an Stelle von c.

Ist ϱ der Reibungscoëfficient für einatomige Gase, so haben wir also für mehratomige als Reibungscoëfficienten

$$XII_7) \quad (\varrho) = \frac{2}{5}\frac{k}{k-1}\varrho.$$

Diese Gleichung, von der ich übrigens nicht weiss, ob sie schon bekannt ist, die aber auch aus der Maxwell'schen Hypothese abgeleitet werden kann[1]), lehrt, dass die Reibungscoëfficienten auch bei mehratomigen Gasen nur von der Temperatur abhängig sind, denn $\frac{k}{k-1}$ ist bei allen idealen Gasen, ob sie ein- oder mehratomig sind, von Druck und Volumen unabhängig. Doch kann diese Grösse von der Temperatur abhängen, und deshalb braucht nunmehr (ϱ) nicht mehr wie ϱ der absoluten Temperatur proportional zu sein. Bewirkt eine Temperaturerhöhung oder -erniedrigung Aenderungen in der Molekel selbst, so wird (ϱ) sich gleichfalls ändern, wenngleich nicht feststeht, in welcher Weise.

Da k mit wachsender Atomzahl abnimmt, so wäre man vielleicht geneigt, aus der obigen Formel zu schliessen, dass der Reibungscoëfficient mit wachsender Atomzahl zunehmen muss. Indessen ist ein

[1]) Gleich im folgenden Abschnitte wird sich eine ganz andere Gleichung für ϱ ergeben.

solcher Schluss nicht zulässig, weil (ϱ) auch von ϱ bestimmt ist, und diese Grösse ihrerseits durchaus auch vom Molekulargewicht abhängt, und zwar, wie die Erfahrung gelehrt hat, nicht etwa diesem proportional ist, sondern eine viel verwickeltere und noch nicht genügend erforschte Function des Molekulargewichts bildet, vielleicht auch eine solche der Atomzahl, worüber im nächsten Abschnitt. Sie ist ausserdem noch durch andere Umstände bestimmt, die erst bei näherer Untersuchung hervortreten können, namentlich von dem Werthe von $\mathfrak{b}$, den wir auch nicht als constant ansehen dürfen.

Für den Leitungscoëfficienten k mehratomiger Gase haben wir

$$\text{XII}_8) \quad \bar{k} = \frac{5\,c_v}{3}\left(\frac{2}{5}\,\frac{k}{k-1}\right)(\varrho) = \frac{5\,c_v}{3}\left(\frac{2}{5}\,\frac{k}{k-1}\right)^2\varrho.$$

Auch dieser Coëfficient bleibt nur von der Temperatur abhängig, ohne ihr nothwendig proportional sein zu müssen. Für diesen Coëfficienten kann mit viel grösserer Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass er mit wachsender Atomzahl zunehmen sollte, als für den Reibungscoëfficienten.

Die Näherungsgleichung V_2') für einatomige Gase ist für mehratomige Gase in die Gleichung V_3') übergegangen. Ersetzen wir darin

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}$$

wie früher durch den aus der Continuitätsgleichung folgenden Werth

$$-\frac{1}{\mu}\,\frac{d\mu}{dt},$$

so folgt, weil

$$3\,\mathfrak{b}\,\mu\left(\frac{3R-2R^*}{R}\right)\frac{p}{\mu} = 9\,\mathfrak{b}\,\mu\,\frac{2R^*}{3R}\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right)$$

$$\frac{3\,d\left(\frac{p}{\mu}\right)}{dt} = +\,9\,\mathfrak{b}\,\mu\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right) + \frac{2p}{\mu^2}\,\frac{d\mu}{dt},$$

also

$$\frac{3\,d(pv)}{dt} = +\,9\,\mathfrak{b}\,\mu\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right) - 2p\,\frac{dv}{dt}$$

oder

$$3R\,\frac{d\vartheta}{dt} = +\,9\,\mathfrak{b}\,\mu\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right) - 2R\,\frac{\vartheta}{v}\,\frac{dv}{dt}.$$

Wiederum haben wir für einen adiabatischen Process

$$dv = -\,\frac{v}{\vartheta}\,\frac{C}{R}\,d\vartheta,$$

also

$$3R\,\frac{d\vartheta}{dt} = +\,9\,\mathfrak{b}\,\mu\,\frac{p}{\mu}\left(\frac{3R}{2R^*}-1\right) + 2C\,\frac{d\vartheta}{dt}$$

oder

$$(3R - 2C)\frac{d\vartheta}{dt} = + 9\mathfrak{b}\mu\frac{p}{\mu}\left(\frac{3R}{2R^*} - 1\right).$$

Nun ist

$$3R - 2C = 3c_p - 5c_v = c_v(3k - 5),$$
$$\frac{3R}{2R^*} - 1 = \frac{1}{2}\frac{3k - 5}{k},$$

also

$$(3k - 5)\left\{c_v\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{9\mathfrak{b}\mu}{2k}\frac{p}{\mu}\right\} = 0$$

oder

$$(3k - 5)c_v\left\{\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{9\mathfrak{b}\mu}{2k}(k - 1)\vartheta\right\} = 0.$$

Für einatomige Gase ist die Gleichung erfüllt, weil $3k - 5 = 0$ ist, für mehratomige Gase muss

$$\frac{d\vartheta}{dt} = + \frac{9\mathfrak{b}\mu}{2}\frac{(k - 1)}{k}\vartheta$$

sein, und zugleich ist

$$\frac{dv}{dt} = - \frac{1}{k - 1}\frac{v}{\vartheta}\frac{d\vartheta}{dt},$$

d. h., wir haben die beiden Gleichungen

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = + \frac{9\mathfrak{b}\mu}{2}\left(\frac{k - 1}{k}\right)dt,$$
$$\frac{dv}{v} = - \frac{9\mathfrak{b}\mu}{2k}dt.$$

Die zweite Gleichung giebt, weil $\mu = \frac{1}{v}$ ist, sofort, falls k als constant angesehen werden darf:

$$v = v_0 - \frac{9}{2k}\mathfrak{b}t,$$

also

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 - \frac{9}{2k}\mathfrak{b}\mu_0 t},$$

somit folgt aus der Gleichung für ϑ

$$\vartheta = A\left(1 - \frac{9}{2k}\mathfrak{b}\mu_0 t\right)^{-(k-1)}.$$

Die Gleichungen sagen aus, dass in adiabatischen Processen das Volumen proportional der Zeit sich ändert, die Temperatur wie die $-(k - 1)$te Potenz der linearen Function der Zeit. Da, wie wir später sehen werden, bei allen Gasen $\mathfrak{b}\mu$ eine grosse Zahl bedeutet, so ändern sich Volumen und Temperatur sehr rasch. Das könnte wie

eine gar zu specielle Angabe über adiabatische Processe erscheinen. Indessen ist zu beachten, dass in der Natur wirklich adiabatische Processe nicht möglich sind, wenn sie nicht ausserordentlich rasch vor sich gehen. Alle adiabatischen Processe tragen den Charakter plötzlich sich abspielender Vorgänge. Der Erfahrung widerspricht also das Resultat nicht, oder besser, es passt auf Vorgänge, die in der Natur vorkommen. Immerhin ist es etwas auffallend und widerstrebend. Es ist mir aber nicht bekannt, ob anderweitig versucht worden ist, die Maxwell'sche Theorie auf mehratomige Gase auszudehnen und dabei befriedigendere Ergebnisse erlangt sind. Auch darf man nicht übersehen, dass das alles nur Näherungsangaben sind.

Noch auf einen Umstand ist hinzuweisen, in welchem die Maxwell'sche Theorie gleichfalls noch einer Vertiefung und Erweiterung harrt.

Wie wir gesehen haben, giebt diese Theorie, auf Näherungsrechnungen beschränkt, als unabhängig nur einen Reibungscoëfficienten, nämlich denjenigen, welcher von der Reibung der Gase herrührt, wenn Schichten mit verschiedenen Geschwindigkeiten in einander strömen. Von dem zweiten Reibungscoëfficienten der gewöhnlichen Theorie, welcher, da er immer mit

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}, \text{ also mit } -\frac{d\mu}{\mu}\frac{1}{dt}$$

multiplicirt ist, von den inneren Bewegungen bei der Ausdehnung oder Zusammenziehung der Gase herrührt, sagt sie aus, er sei $^1/_3$ so gross wie der erste, und zwar gleich viel, ob es sich um einatomige oder mehratomige Gase handelt. Aber demzufolge, was vorhin über die eigentliche Bedeutung der Maxwell'schen Gleichungen ausgeführt ist, kann hieraus nichts weiter geschlossen werden, als dass diese Gleichungen als Differentialgleichungen in der That nur einen besonderen Reibungscoëfficienten enthalten. In den integrirten Gleichungen kann aber dieser Coëfficient sowohl allein, als mit einem Factor multiplicirt auftreten, und in der letzteren Form würde das Product die Rolle eines vom ersten unabhängigen Reibungscoëfficienten spielen können.

Wie das zu verstehen ist, kann leicht an dem Seite 263 ff. behandelten Beispiele dargelegt werden. Im Sinne der Maxwell'schen Theorie haben wir für diesen Fall zunächst die Gleichungen [erste und vierte Gleichung unter XVIII) und erste Gleichung unter XVII) unter Berücksichtigung der Beziehung für diesen Fall $\frac{dq}{dt} = u\frac{\partial q}{\partial x}$]

$$\mu u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial X_x}{\partial x},$$

$$\mu \frac{\partial u}{\partial x} = -u \frac{\partial \mu}{\partial x},$$

$$3\mathfrak{b}\mu\left(\frac{p}{\mu}-\frac{X_x}{\mu}\right)=u\frac{\partial\frac{X_x}{\mu}}{\partial x}+2\frac{X_x}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Nun ist aber

$$\frac{\partial\frac{X_x}{\mu}}{\partial x}=\frac{1}{\mu}\frac{\partial X_x}{\partial x}-\frac{1}{\mu^2}X_x\frac{\partial\mu}{\partial x},$$

also zufolge der beiden ersten Gleichungen

$$\frac{\partial\frac{X_x}{\mu}}{\partial x}=-u\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{X_x}{u\mu}\frac{\partial u}{\partial x}$$

und die Gleichung für X_x geht über in

$$3\mathfrak{b}\mu\left(\frac{p}{\mu}-\frac{X_x}{\mu}\right)=\left(3\frac{X_x}{\mu}-u^2\right)\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Zufolge der zweiten Gleichung nun ist, wie früher, μu von x unabhängig, somit ergiebt die Integration der ersten Gleichung

$$X_x=-\mu u^2+c''.$$

Die Bedeutung der Buchstaben ist die nämliche wie Seite 267. Setzt man hiernach den Werth von μu^2 in die Gleichung für X_x ein, so ergiebt diese

$$3\mathfrak{b}\mu(p-X_x)=(4X_x-c'')\frac{\partial u}{\partial x}$$

oder

$$X_x\left(1+\frac{4\frac{\partial u}{\partial x}}{3\mathfrak{b}\mu}\right)=p+\frac{c''}{3\mathfrak{b}\mu}\frac{\partial u}{\partial x},$$

also

$$X_x=\frac{p+\frac{c''}{3\mathfrak{b}\mu}\frac{\partial u}{\partial x}}{1+\frac{4\frac{\partial u}{\partial x}}{3\mathfrak{b}\mu}}.$$

Diese Gleichung, welche streng der Maxwell'schen Theorie entspricht, hat kaum Aehnlichkeit mit derjenigen, welche die gewöhnliche Theorie ergiebt. Sie kommt ihr näher, wenn von dem Ergebnisse der Erfahrung Gebrauch gemacht wird, dass nämlich $3\mathfrak{b}\mu$ eine sehr grosse Zahl ist, alsdann kann man ihr die Form verleihen

$$X_x=p-\frac{4}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu}\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{c''}{3\mathfrak{b}\mu}\frac{\partial u}{\partial x}=p-2\varrho\frac{\partial u}{\partial x}+\left(\frac{c''}{3\mathfrak{b}\mu}-2\varrho\right)\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Hier ist

$$\frac{1}{3\mathfrak{b}}\frac{p}{\mu} = \varrho$$

der sogenannte erste Reibungscoëfficient nach der Maxwell'schen Theorie. Die Gleichung hat aber zweifellos noch einen zweiten mit diesem anscheinend in keiner Verbindung stehenden Reibungscoëfficienten, nämlich

$$\varrho' = \frac{c''}{3\,\mathfrak{b}\,\mu} - 2\,\varrho.$$

c'' ist ein Druck, und zwar der Druck X_x an derjenigen Stelle, wo Ruhe herrscht für $u = 0$. Der zweite Reibungscoëfficient ist also eine Grösse genau derselben Art wie der erste, braucht aber nicht mehr $^1/_3$ von diesem zu sein, ja, da c'' seiner Bedeutung nach völlig willkürlich ist, mit diesem gar nicht zusammenzuhängen.

Offenbar wird man nach der allgemeinen Theorie von Maxwell für jedes Problem besondere Reibungscoëfficienten erhalten, und nur insofern es zulässig ist, von den angegebenen Näherungsrechnungen Gebrauch zu machen und die Integration der Druckgleichungen zu umgehen, haben die für die Reibungscoëfficienten angegebenen Formeln Bedeutung. Die strenge Maxwell'sche Theorie aber sagt nichts in dieser Hinsicht voraus, und darauf hinzuweisen ist nothwendig, damit nicht diese wunderbare Schöpfung eines Genies durch Verleihung von zu grosser Bedeutung an Folgerungen aus Formeln, die nur angenäherten und ausgleichenden Werth haben, Schaden leide.

Zugleich ergab sich, dass eine wirkliche Vergleichung der gewöhnlichen Theorie mit der strengen Maxwell'schen gar nicht möglich ist, nur mit den aus der Maxwell'schen Theorie ableitbaren genäherten Beziehungen könnte allenfalls eine solche Vergleichung stattfinden, jedoch eigentlich auch ohne verbürgbare Sicherheit. Zweifellos sind die Formeln der gewöhnlichen Theorie auch nur Näherungsformeln, man kann aber nicht sagen, ob die in ihnen enthaltenen Näherungen den aus der Maxwell'schen Theorie abgeleiteten im Grade entsprechen. Entscheidend insbesondere ist das, was über das Verhältniss der Wärmeformel zu den anderen Formeln in beiden Theorien ausgeführt ist, weil hieraus die grundsätzliche Verschiedenheit beider Theorieen erhellt.

41. Kinetische Theorie der Reibung. Erfahrung über Reibungserscheinungen.

Die vorstehend behandelte Theorie von Maxwell macht von den sonst üblichen Methoden der kinetischen Theorie keine Anwendung. Wir kommen mit dieser kinetischen Theorie wieder in Berührung, wenn

wir für den Vorgang der Reibung und Wärmeleitung eine mechanische Vorstellung angeben und diese in Gleichungen umsetzen.

In der kinetischen Gastheorie stellt man sich die Erscheinung, welche wir der Reibung zuschreiben — wodurch ungleich bewegte Körper, wenn sie in Berührung sind, ihre Bewegungen gegenseitig beeinflussen, indem jeder den anderen in seine Bewegung hineinzuziehen strebt, was auch zur Folge hat, dass sichtbare Bewegung verloren geht und ihre Energie als Wärme oder in anderer Energieform zum Vorschein kommt — stellt man sich also diese Erscheinung vor als dadurch veranlasst, dass an der Berührungsfläche ein Uebertritt von Molekeln aus dem einen in den anderen Körper und umgekehrt stattfindet. Durch diesen Uebertritt wird auch Bewegung aus dem einen Körper in den anderen und umgekehrt übergeführt.

Diese Vorstellung ist rein hypothetisch, man würde vielleicht auch geneigt sein, die Reibung zwischen zwei Schichten als eine Folge der durch die relative Bewegung veranlassten Aenderungen in dem Verhalten der Molekeln bei und nach den Zusammenstössen an und in der Nähe der Grenzfläche anzusehen. Auf eine solche Erklärung der Reibung deuten vielleicht die elektrischen Erscheinungen hin, die bei der Reibung mitspielen und aus übergeführten Bewegungsgrössen schwer zu erklären sind. Indessen ist jene Vorstellung einmal angenommen und wir wollen ihr folgen. Wir haben also die übergeführte Bewegungsgrösse zu ermitteln.

Unter Benutzung früherer Erwägungen können wir sagen, dass die Trennungsfläche von denjenigen Molekeln beiderseits durchfahren wird, welche von dieser Fläche höchstens um die mittlere Weglänge abstehen. Ferner wird eine Molekel diese Trennungsfläche in einer bestimmten Zeit so oft durchfahren, als sie in dieser Zeit neue Wege antritt, also als sie in dieser Zeit Stösse erleidet.

Wenn nun zwei einander berührende Gasschichten sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegen und auch die Gase gleicher Art sind, wird durch die Grenzfläche nach der einen Seite hin eben so viel Bewegung übertragen als nach der anderen und es ändert sich nichts. Sind aber die Gase in verschiedener Bewegung begriffen, so muss selbst bei gleicher Beschaffenheit nach der Seite hin ein Ueberschuss übertragener Bewegung vorhanden sein, woselbst die geringere Geschwindigkeit herrscht. Wie nun die Trennungsfläche geartet sein mag, für die Uebertragung dieser Bewegung können wir sie als an jeder Stelle eben ansehen, weil diese Uebertragung nur durch die nächsten Molekeln geschehen kann und deren Wege sehr kurz sind.

Die Bewegung muss beiderseits der Trennungsfläche parallel gehen, die übertragene Bewegung zerfällt also in zwei Theile, einen, der dieser Fläche parallel gerichtet ist, und einen, der dazu senkrecht gerichtet ist. Bilden wir den ersten Theil.

dS sei ein Element der Trennungsfläche; wir wählen die Tangential-

ebenen an dS zur xy-Ebene und die dazu senkrechte Linie zur z-Axe, die y-Axe falle in Richtung der Bewegung. Diese Richtung nehmen wir bei beiden Gasschichten als an der Grenzfläche gleich an, wäre das nicht der Fall, so würden daselbst turbulente Wirbelbewegungen entstehen, die wir auszuschliessen haben. Indem wir die z-Axe zur Axe, die yz-Ebene zur Ebene eines sphärischen Coordinatensystems mit der Poldistanz ϑ und der Länge ω wählen, können wir sagen, dass auf eine Molekel, deren molekulare Bahn durch die Winkel ϑ und ω bestimmt ist, von der Bewegung der Gasschicht (der sie zugehört) als Ganzes, deren Geschwindigkeit v sei, der Theil $v \sin\vartheta \cos\omega$ in die Richtung der Bahn der Molekel entfällt. Ist daher wie früher ψ die rein molekulare Geschwindigkeit, S die ganze Geschwindigkeit, so haben wir

$$\psi = \sqrt{S^2 - 2Sv\sin\vartheta\cos\omega + v^2}.$$

Nun sei wieder n die Anzahl Molekeln in einer Volumeneinheit, die Zahl Molekeln in dem sphärischen Kugelelement $r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\omega$ ist dann $n r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\omega$ und darunter die Zahl derjenigen, deren Bewegungsrichtung durch die Winkel ϑ und ω gekennzeichnet ist,

$$n r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\omega \frac{2\pi\cos\vartheta}{2\pi r^2} = n dr \sin\vartheta\cos\vartheta d\vartheta d\omega.$$

Davon sind Molekeln mit Geschwindigkeiten zwischen S und $S + dS$ vorhanden nach 7_1) in Abschnitt 26

$$n''' = n\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\varepsilon^2(S^2+v^2-2Sv\sin\vartheta\cos\omega)} S^2 dr\cos\vartheta\sin\vartheta d\vartheta d\omega dS.$$

Ungestört durch Stösse legen den Weg r nur zurück nach 32_1) in Abschnitt 27 die

$$n'' = n\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\varepsilon^2(S^2+v^2-2Sv\sin\vartheta\cos\omega)} S^2 e^{-\frac{r}{\bar{l}}} dr\cos\vartheta\sin\vartheta d\vartheta d\omega dS,$$

wo $\bar{l}$ die mittlere Weglänge bedeutet. Diese Zahl haben wir noch, um die Anzahl aller innerhalb einer Zeiteinheit von diesen Molekeln bewirkten Durchfahrungen durch dS zu erhalten, mit der Anzahl der Stösse innerhalb einer Zeiteinheit zu multipliciren, denn jeder Stoss bedeutet einen neuen Antrieb zur Fläche dS. Nennen wir diese Stosszahl ν, so haben wir zugleich

$$\bar{l} = \frac{S}{\nu}.$$

Allerdings ist diese letzte Gleichung so gebildet, als ob keine Massenbewegung stattfindet. Ist aber diese Bewegung nur gering gegen die Molekularbewegung, so sind die vernachlässigten Glieder, wie sich aus 20) in Abschnitt 27 ergiebt, nur von zweiter Ordnung.

Die Zahl aller Durchfahrungen in der Zeiteinheit sind hiernach

$$n' = n\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\varepsilon^2(S^2+v^2-2Sv\sin\vartheta\cos\omega)} S^2 e^{-\frac{vr}{S}} v\,dr\cos\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\omega\,dS.$$

Jede dieser Durchfahrungen bringt auf die andere Seite der Trennungsfläche die Bewegungsgrösse $m\,S\sin\vartheta\cos\omega$ in Richtung der allgemeinen Bewegung. Die ganze nach einer Seite übertragene Bewegungsgrösse ist also

$$Q_1 = nm\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty dS \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\, e^{-\varepsilon^2(S^2+v^2-2Sv\sin\vartheta\cos\omega)}$$
$$v S^3 e^{-\frac{vr}{S}} \sin^2\vartheta\cos\vartheta\cos\omega,$$

woselbst m die Masse einer Molekel bedeutet.

Nun war v die Geschwindigkeit in der Ausgangsstelle der Molekel. Diese Ausgangsstelle ist für die verschiedenen Molekeln verschieden hoch über der Trennungsfläche, also wird auch v für die verschiedenen Molekeln verschieden sein. Wie nun diese Geschwindigkeit auch variiren mag, da wir es nur mit sehr geringen Entfernungen von der Trennungsfläche zu thun haben, können wir der Variabilität von v dadurch Rechnung tragen, dass wir für v das Mittel aus einem Ausgangswerthe und dem Endwerthe einsetzen, letzterer beträgt nach dem Taylor'schen Satze und weil es sich nur um Variabilität senkrecht zur Trennungsfläche handelt:

$$v_0 + r\cos\vartheta\frac{\partial v}{\partial z}.$$

Das Mittel ist also

$$v_0 + \frac{1}{2} r\cos\vartheta\frac{\partial v}{\partial z}.$$

Das haben wir an Stelle von v einzusetzen.

Man kann nun die Integrationen nicht ausführen, wenn man nicht die Exponentialfunction durch eine Reihenentwickelung ersetzt. Dieses ist selbstverständlich nur dann zulässig, wenn die Bewegung des Gases im Verhältniss zu der Bewegung seiner Molekeln geringfügig ist, was nicht hindert, dass sie für unsere Untersuchungen immer noch bedeutend genug ist. Wir haben dann

$$e^{-\varepsilon^2(S^2-2Sv\sin\vartheta\cos\omega+v^2)} = e^{-\varepsilon^2 S^2}\left(1+\varepsilon^2\frac{(2Sv\sin\vartheta\cos\omega-v^2)}{1!}+\cdots\right).$$

Wir beschränken uns auf die Glieder mit der ersten Potenz nach v, dann wird

1) $$Q_1 = nm\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty dS \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\, e^{-\varepsilon^2 S^2}$$ (f. nächste Seite)

$$\left[1 + 2\,\varepsilon^2 S\left(v_0 + \frac{1}{2} r \cos\vartheta \frac{\partial v}{\partial z}\right) \sin\vartheta \cos\omega\right] \nu e^{-\frac{\nu r}{S}} S^3 \sin^2\vartheta \cos\vartheta \cos\omega.$$

Eine Gleichung genau derselben Form besteht für diejenige Bewegungsgrösse Q_2, welche von der anderen Seite in die erste Gasschicht zurück transportirt wird, nur hat $\frac{\partial v}{\partial z}$ das negative Zeichen. Die Differenz $Q_1 - Q_2$ giebt den Verlust der ersten Schicht an Bewegungsgrösse und dieser Verlust beträgt also, wenn die beiden Gasschichten gleicher Art sind und die Bewegung aus der einen Schicht in die andere stetig übergeht:

$$2_1) \quad Q_1 - Q_2 = nm\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty dS \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty r\,dr\, e^{-\frac{\nu r}{S}} S^3 e^{-\varepsilon^2 S^2}$$
$$\left(2\,\varepsilon^2 S \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\omega \frac{\partial v}{\partial z}\right) \nu \sin^2\vartheta \cos\vartheta \cos\omega.$$

Da die Reibung nur eine Folge von Bewegungsunterschieden ist, so hätten wir eigentlich nunmehr noch S als Function von r, ϑ, ω darzustellen. Dann wäre auch ν eine Function der gleichen Variabeln. Indessen darf davon abgesehen werden, denn alle Molekeln, welche überhaupt durch eine bestimmte Stelle gehen können, müssen dieser sehr nahe sein; in dem Gebiete, in welchem alle diese Molekeln enthalten sind, werden hiernach alle Aenderungen der Bewegung nur gering sein, und ihre Berücksichtigung würde nur Glieder zweiter Ordnung in die Formeln einführen.

Unter diesen Umständen können wir zunächst die Integration nach r ausführen und erhalten

$$2_2) \quad Q_1 - Q_2 = 2\,\varepsilon^2 nm\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{\partial v}{\partial z} \int_0^\infty dS \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \frac{S^6}{\nu}$$
$$e^{-\varepsilon^2 S^2} \sin^3\vartheta \cos^2\vartheta \cos^2\omega.$$

Die Integration nach ω giebt den Factor 2π, die nach ϑ führt den Factor $\frac{2}{15}$ ein. Ferner hatten wir

$$\frac{S}{\nu} = \bar{l},$$

somit wird

$$Q_1 - Q_2 = \left\{\frac{8\pi}{15} \varepsilon^2 nm \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty dS\, \bar{l} S^5 e^{-\varepsilon^2 S^2}\right\} \frac{\partial v}{\partial z}.$$

Der in Klammern gesetzte Factor ist der erste Reibungscoëfficient, bezeichnen wir ihn wieder mit ϱ, so wird also

3′) $$\varrho = \frac{8\pi}{15}\varepsilon^2 n m \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty \bar{l} S^5 e^{-\varepsilon^2 S^2} d S.$$

Die weitere Rechnung hängt von dem Werthe ab, den wir der Weglänge $\bar{l}$ der Molekeln zuschreiben. Wählen wir hierfür denjenigen Betrag, der allen Molekeln und im Ruhezustande des Gases im Durchschnitt zukäme und bezeichnen diesen Werth mit L, so haben wir

$$\varrho = \frac{8\pi}{15}\varepsilon^2 n m \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 L \int_0^\infty S^5 e^{-\varepsilon^2 S^2} d S.$$

Das giebt nach den Formeln auf Seite 139

$$\varrho = \frac{8\pi}{15}\varepsilon^2 n m \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 L \frac{2!}{2(\varepsilon^2)^3} = \frac{8}{15} n m L \frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}}$$

oder weil

$$\frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}} = \frac{\bar{\psi}}{2},$$

ist

$$\varrho = \frac{4}{15} m n L \bar{\psi} = 0{,}26667\, m n L \bar{\psi}.$$

Will man genauere Werthe erhalten, so muss man für $\bar{l}$ diejenige Beziehung ansetzen, welche für eine bestimmte Molekel gilt. So hätten wir z. B., wenn zufolge der Gleichungen 11) und 12) in Abschnitt 27

$$\bar{l} = \left\{ \bar{\psi} e^{-\varepsilon^2 S^2} + \frac{4S^2 + \frac{\pi}{2}\bar{\psi}^2}{\sqrt{\pi}\, S} \int_0^{\varepsilon S} e^{-x^2} d x \right\}^{-1} \frac{2S}{n\pi\sigma^2}$$

und L zufolge 7_8) des gleichen Abschnittes

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n \sigma^2}$$

gesetzt wird, nach O. E. Mayer

3) $$\varrho = 0{,}30967\, m n L \bar{\psi}.$$

Es werden noch andere Formeln für ϱ angegeben, sie unterscheiden sich sämmtlich nur durch den Zahlenfactor von einander. Da es im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft auf diesen Factor nicht sehr ankommt, setzen wir ihn beliebig gleich z an, indem wir nur behalten, dass z ungefähr 0,3 ist, und bekommen

4) $$\varrho = z m n L \bar{\psi},$$

mn ist nichts anderes als die Dichtigkeit des Gases, also wird auch

5) $$\varrho = z \mu L \bar{\psi}.$$

Der Reibungscoëfficient wäre hiernach etwa ein Drittel vom Product der mittleren Dichte, Weglänge und Geschwindigkeit. Ist $\bar{\tau}$ die mittlere Bewegungsdauer, so haben wir $\frac{L}{\bar{\tau}} = \bar{\psi}$, also auch

$$6) \qquad \varrho = 2\varepsilon\bar{\tau}\,\frac{\mu}{2}\,(\bar{\psi})^2,$$

so dass der Reibungscoëfficient auch proportional ist der mittleren Bewegungsdauer und der lebendigen Kraft der mittleren Bewegung innerhalb der Volumeneinheit.

Nach 13) in Art. 25 ist

$$\bar{\psi}^2 = \frac{8\,\overline{\psi^2}}{3\,\pi},$$

also auch

$$7) \qquad \varrho = \varepsilon\,\frac{8}{3\,\pi}\,n\,m\,\overline{\psi^2}\,\bar{\tau}.$$

Bei idealen Gasen nun ist

$$\overline{\psi^2} = 3\,\frac{p}{\mu},$$

also

$$8) \qquad \varrho = \frac{8\,\varepsilon}{\pi}\,\frac{p}{\mu}\,\bar{\tau}\,\mu.$$

Diese Formel hat grosse Aehnlichkeit mit der unter XII_1) des Abschnittes 39 gegebenen, sie fällt mit dieser zusammen, wenn man die dort unbestimmt gelassene Grösse $\mathfrak{b}$ aus der Gleichung berechnet

$$9) \qquad \frac{1}{3\,\mathfrak{b}} = \frac{8\,\varepsilon}{\pi}\,\bar{\tau}\,\mu,$$

so dass $1/\mathfrak{b}$ proportional der mittleren Bewegungsdauer und der Dichte und hiernach keine absolute Constante wäre, wenn die mittlere Bewegungsdauer nicht umgekehrt proportional der Dichte variirte.

Andere Beziehungen erhalten wir, wenn die Gleichung für L eingeführt wird. Nehmen wir zunächst den aus der gewöhnlichen Theorie für Molekeln mit endlicher Wirkungssphäre folgenden, so haben wir

$$10) \qquad \varrho = \frac{\varepsilon\,m}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2}\,\bar{\psi}.$$

Da wir

$$\bar{\psi} = \left(\frac{8}{3\,\pi}\,\overline{\psi^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

und

$$\overline{\psi^2} = 3\,\frac{p}{\mu} = 3\,R\,\vartheta$$

setzen können, so ergäbe sich

11) $$\varrho = \frac{\varepsilon m R^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}\pi\sigma^2}\left(\frac{8}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{\vartheta}.$$

Mit dem Zustande möglicher Weise variabel ist noch σ, n dagegen ist ganz entfallen, also hängt ϱ von der Dichtigkeit und dem Drucke selbst nicht ab, wenn das bei σ nicht der Fall ist. Das würde mit dem Maxwell'schen Gesetze, das auf Seite 298 bereits angeführt ist, in Einklang sein, jedoch hier wie dort werden dabei gewisse Grössen $\left(\frac{1}{3\mathfrak{b}}\right.$ bezw. σ oder $\left.\bar{\tau}\mu\right)$ als constant oder nur von der Temperatur abhängig angesehen. Ist σ überhaupt constant, so müsste ϱ wie die Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur variiren, was dem Maxwell'schen Gesetze nicht entspricht, demzufolge ϱ proportional der Temperatur selbst sich ändert. σ^2 müsste selbst umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Temperatur sein oder es müsste $\mu\bar{\tau}$ ganz constant sein, wenn die frühere Angabe nach Maxwell bestehen bleiben soll. Die Erfahrung spricht, wie wir bald sehen werden, weder für das eine noch für das andere.

Nehmen wir dagegen die hier in Abschnitt 32 abgeleitete Formel für die mittlere Weglänge, so haben wir zufolge 7) bis 11) des genannten Abschnittes

$$\bar{l} = (A)\frac{1}{\psi}\vartheta^{\frac{5}{6k}} v^{\frac{9k-5}{6k}},$$

somit nach Gleichung 4), indem L mit $\bar{l}$ und $nm = \mu$ mit $\frac{1}{v}$ identificirt wird:

$12_1)$ $$\varrho = \varepsilon (A)\vartheta^{\frac{5}{6k}} v^{\frac{3k-5}{6k}},$$

$12_2)$ $$\varrho = \varepsilon (A) R^{-\frac{5}{6k}} p^{\frac{5}{6k}} v^{\frac{1}{2}},$$

$12_3)$ $$\varrho = \varepsilon (A) R^{\frac{3k-5}{6k}} p^{\frac{5-3k}{6k}} \vartheta^{\frac{1}{2}}.$$

Hiernach haben wir für einatomige Gase:

$13_1)$ $$\varrho = \varepsilon (A)\vartheta^{\frac{1}{2}},$$

$13_2)$ $$\varrho = \varepsilon (A) R^{-\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}};$$

für zweiatomige Gase:

$14_1)$ $$\varrho = \varepsilon (A)\vartheta^{0,6} v^{-\frac{1}{10}},$$

$14_2)$ $$\varrho = \varepsilon (A) R^{-0,6} p^{0,6} v^{\frac{1}{2}},$$

$14_3)$ $$\varrho = \varepsilon (A) R^{-\frac{1}{10}} p^{\frac{1}{10}} \vartheta^{\frac{1}{2}};$$

für dreiatomige Gase:

$$15_1) \qquad \varrho = z\,(A)\,\vartheta^{0,64}\,v^{-\frac{1}{7,1}},$$

$$15_2) \qquad \varrho = z\,(A)R^{-0,64}\,p^{0,64}\,v^{\frac{1}{2}},$$

$$15_3) \qquad \varrho = z\,(A)R^{-\frac{1}{7,7}}\,p^{\frac{1}{7,1}}\,\vartheta^{\frac{1}{2}} \text{ u. s. f.;}$$

für unendlich atomige Gase:

$$16_1) \qquad \varrho = z\,(A)\,\vartheta^{\frac{5}{6}}v^{-\frac{1}{3}},$$

$$16_2) \qquad \varrho = z\,(A)R^{-\frac{5}{6}}\,p^{\frac{5}{6}}\,v^{\frac{1}{2}},$$

$$16_3) \qquad \varrho = z\,(A)R^{-\frac{1}{3}}\,p^{\frac{1}{3}}\,\vartheta^{\frac{1}{2}}.$$

Unter allen Umständen nimmt hiernach der Reibungscoëfficient mit wachsender Temperatur und mit wachsendem Drucke zu, mit wachsendem Volumen dagegen in isothermischen Processen ab, in isopiestischen zu. Letzteres bedeutet, dass die in solchen Processen durch Anwachsen der Temperatur entstehende Zunahme grösser ist als die durch gleichzeitiges Anwachsen des Volumens eintretende Abnahme. Das ist alles so, wie man es erwarten möchte. Der Exponent für die Temperatur ist in isometrischen Processen grösser als in isopiestischen und ist überhaupt $\frac{1}{2}$ oder höchstens $\frac{5}{6}$, er nimmt zu mit wachsender Atomzahl. Die Abhängigkeit von Druck und Dichte in isothermischen Processen nimmt zu mit wachsender Atomzahl, sie ist bei einatomigen Gasen überhaupt nicht vorhanden und selbst bei dreiatomigen noch so geringfügig, dass sie fast ganz vernachlässigt werden kann; sogar bei 15atomigen Gasen dürfte sie noch kaum der $\frac{1}{4}$ten Potenz vom Druck oder Volumen proportional gehen. Sofern also überhaupt ein Gas noch als ideal angesehen werden darf, ist also auch nach dieser Theorie der Reibungscoëfficient von Druck und Dichte so gut wie unabhängig. Das steht also mit der Maxwell'schen Behauptung in Einklang, und ausserdem trägt diese Theorie etwa vorhandener geringer Abhängigkeit von Druck und Dichte noch Rechnung, wenigstens bei mehratomigen Gasen.

Was die Abhängigkeit von der Temperatur anbetrifft, so entsprechen auch diese Formeln der Maxwell'schen Behauptung nicht, sie geben zwar für mehratomige Gase eine grössere Abhängigkeit von der Temperatur, wenigstens in isopiestischen Vorgängen, als die übliche Formel 11), indessen ist diese Abhängigkeit selbst bei unendlich atomigen Gasen noch geringer $\left(\text{um } \frac{1}{6} \text{ des Exponenten}\right)$ als der Max-

well'schen Behauptung entspricht. Wie sich die Erfahrung hierzu stellt und wie die Abweichungen zu erklären sind, wird später dargelegt werden.

Führen wir in unseren Formeln an Stelle des specifischen Volumens das für alle Gase unter gleichen Verhältnissen gleiche Molekularvolumen $\mathfrak{v}$ ein und beachten die Beziehung unter 15) in Abschnitt 32 für (A), so wird, indem zur Abkürzung

17) $$M'' = \varepsilon(m)^{\frac{k+5}{6k}} e^{\alpha+\beta m}$$

gesetzt wird

$18_1)$ $$\varrho = M'' \vartheta^{\frac{5}{6k}} \mathfrak{v}^{\frac{3k-5}{6k}},$$

$18_2)$ $$\varrho = M'' (\overline{R})^{-\frac{5}{6k}} p^{\frac{5}{6k}} \mathfrak{v}^{\frac{1}{2}},$$

$18_3)$ $$\varrho = M'' (\overline{R})^{\frac{3k-5}{6k}} p^{\frac{5-3k}{6k}} \vartheta^{\frac{1}{2}}.$$

M'' bestimmt die Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Ein Maximum oder Minimum kann eintreten für

19) $$m = -\frac{k+5}{6k \dfrac{d(\alpha+\beta m)}{dm}},$$

also wenn

$$\frac{d(\alpha+\beta m)}{dm}$$

negativ ist, ϱ ist dann ein Maximum. Das kommt vollständig überein mit dem, was in Abschnitt 32 über die Stosszahl gesagt ist, nur dass bei dieser es sich um ein Minimum handelt, und die Grenzwerthe sind dieselben. Maximum des Reibungswerthes und Minimum der Stosszahl treffen zusammen, die Maxima der Weglängen treffen, wie in Abschnitt 32 abgeleitet ist, früher ein. Die übliche Formel giebt solche Maxima und Minima nicht, da ihr zufolge der Reibungscoëfficient vielmehr ständig mit wachsendem Molekulargewicht anwachsen muss.

Endlich, da k bei idealen Gasen höchstens gleich $\frac{5}{3}$ sein kann und wenigstens gleich 1 sein muss, erhellt, dass der Exponent von m in der Gleichung für M'' zwischen $\frac{2}{3}$ (für einatomige Gase) und 1 (für unendlich atomige Gase) liegt. Bereits für dreiatomige Gase ist er nur wenig noch von 1 verschieden. Mit wachsender Atomzahl nimmt also die Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten vom Molekulargewicht rasch ab, Gase, deren Atomzahl fünf oder sechs überschritten hat, besitzen bei gleichem Molekulargewichte fast den gleichen Reibungscoëfficienten. Von derartigen Verhältnissen giebt die übliche Formel überhaupt keine

Rechnung. Wenn man α und β als wirkliche Constanten ansehen darf, sind die Grenzwerthe gegeben durch

$$m = -\frac{k+5}{6k\beta}.$$

Gehen wir nun zu den vorliegenden Erfahrungen über die Reibungsverhältnisse über, so ist zunächst hervorzuheben, dass keine von ihnen eine entscheidende Vergleichung mit den Ergebnissen der theoretischen Speculation mit Sicherheit zulässt, denn alle bisher ausgeführten Untersuchungen leiden an dem Mangel, dass die thermodynamischen Verhältnisse wenig oder gar keine Berücksichtigung gefunden haben. Man weiss nicht, ob die Vorgänge, welche die Beobachtungen geliefert haben, mehr adiabatisch oder isothermisch u. s. f. gewesen sind, und die Untersuchungen sind meist auf die Abhängigkeit von einer der Variabeln, dem Drucke oder der Temperatur gerichtet gewesen. Dazu kommt noch die Schwierigkeit, welche die mathematische Entwickelung der erforderlichen Gleichungen — denn der Reibungscoëfficient kann aus den Beobachtungen nur errechnet werden — zur Berechnung bietet, und welche zu mehreren, oft nicht beurtheilbaren Vernachlässigungen zwingt.

Es handelt sich zunächst um die Voraussagung Maxwell's hinsichtlich der Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten allein von der Temperatur. Entscheidend hierfür sind die Versuche, welche bei constanten Drucken oder Dichten ausgeführt sind, also die Beobachtungen an schwingenden Körpern in Gasen, wie sie von O. E. Meyer[1]), Maxwell[2]), Kundt und Warburg[3]), Crookes[4]), zuletzt von Warburg und Babo[5]) ausgeführt sind. Die anderen Versuche über den Durchgang der Gase durch Röhren sind deshalb viel weniger beweisend, weil bei ihnen der Druck und die Dichte nothwendig variabel sind, und der Nachweis sich weniger auf Unabhängigkeit von Druck und Dichte als vielmehr auf solche von Differenzen dieser Grössen bezieht.

In der ersten Art von Versuchen also lässt man einen Körper, eine Kugel oder ein Pendel u. s. f. in einem Gase unter verschiedenen Drucken schwingen. Man nimmt an, dass der Körper allmälig das Gas in seine Bewegung mit einbezieht, also auch im Gase schwingende Bewegungen entstehen; diese sind an verschiedenen Stellen verschieden stark, wodurch Reibung der einzelnen Gastheile an einander bewirkt wird. Diese Reibung beeinflusst die Mitbewegung des Gases, und indem die Mitbewegung des Gases ihrerseits auf die Bewegung des

[1]) Pogg. Ann., Bd. 125, S. 177.
[2]) Proceedings of the Royal Society 1866, Vol. 15, p. 14.
[3]) Pogg. Ann., Bd. 155, Seite 337 ff.
[4]) Philosophical Transactions 1881, Vol. 172, p. 387.
[5]) Wiedemann's Ann., Bd. 17, S. 390.

Körpers einwirkt, kann man aus den Beobachtungen über diese letztere auf die Mitbewegung des Gases und hierdurch auf die Reibung in ihm schliessen.

Die betreffenden Versuche von O. E. Meyer und von Kundt und Warburg zeigen, dass völlig unabhängig vom Drucke der Reibungscoëfficient nicht ist. In zwei Versuchsreihen fand O. E. Meyer für Luft:

erste Versuchsreihe:

beim Druck von	757,5	500,6	251,1	mm Quecksilber
als Reibungscoëfficient	0,000332	0,000307	0,000236	$\frac{g}{\text{cm. sec.}}$,

zweite Versuchsreihe:

beim Druck von	749,1	499,7	250,5	mm Quecksilber
als Reibungscoëfficient	0,000388	0,000385	0,000318	$\frac{g}{\text{cm. sec.}}$.

Die Temperatur war in den ersten drei Beobachtungen 22,4° C., in den letzten drei 20,4° C. Beide Reihen zeigen deutlich eine Abnahme des Reibungscoëfficienten mit abnehmendem Drucke, also auch abnehmender Dichte des Gases. Sind auch die Zahlen für diesen Coëfficienten an sich vielleicht anfechtbar, der Gang derselben dürfte Zweifeln kaum unterliegen. Im Mittel hätten wir bei 21,4° C.:

für einen Druck von ...	750	500	250	mm Quecksilber,
als Reibungscoëfficienten	0,000360	0,000346	0,000277	$\frac{g}{\text{cm. sec.}}$.

Die Abnahme ist nicht gross, aber deutlich ausgesprochen.

Eine andere, nach derselben Methode ausgeführte Anzahl von Versuchen rührt von Kundt und Warburg her und bezieht sich auf Luft, Kohlensäure und Wasserstoff. Für jedes dieser Gase sind drei Versuchsreihen vorhanden, die ich, weil die Zahlen von den genannten Herren selbst nicht gerechnet sind, sämmtlich mittheilen will, indem ich noch bemerke, dass alle Zahlen sich auf 15° C. beziehen und die Reibungscoëfficienten in absoluten Einheiten $\frac{g}{\text{cm. sec.}}$ geben (s. Tabelle a. f. S.).

Die drei Reihen weichen zwar systematisch von einander ab, alle aber lassen eine Abnahme des Reibungscoëfficienten mit abnehmendem Drucke erkennen, zweifellos ist diese Abnahme von etwa 400 mm Quecksilberdruck ab vorhanden, während sie zwischen 400 und 750 nicht mit Sicherheit hervortritt. Die erste Reihe giebt die stärksten Aenderungen, die letzte die schwächsten, im ganzen sind die Aenderungen jedoch gering und namentlich gering bei der Kohlensäure. Leider lassen sich sichere Mittelwerthe nicht bilden, erstens weil die Reihen sich nicht vollständig entsprechen, zweitens weil, wie schon bemerkt, die Reihen

Erste Versuchsreihe:

Luft		Wasserstoff		Kohlensäure	
Druck mm Hg	Reibungs-coëfficient	Druck mm Hg	Reibungs-coëfficient	Druck mm Hg	Reibungs-coëfficient
380	0,0001932	380	0,0000956	380	0,0001567
20	1915	20	935		
7,7	1894	8,8	922		
2,4	1835	2,4	881		
1,53	1756	1,53	817		
0,63	1621	0,63	712		

Zweite Versuchsreihe:

mm Hg		mm Hg		mm Hg	
750	0,0001864	750	0,0000901	750	0,0001493
380	1862	380	901	380	1493
20,5	1852	20	894	20,5	1483
2,4	1804			2,4	1467
1,53	1763			1,54	1442
0,63	1674			0,65	1381

Dritte Versuchsreihe:

mm Hg		mm Hg		mm Hg	
750	0,0001894	750	0,0000918	750	0,0001524
380	1894	380	914	380	1511
20,5	1890	20,5	909	8,8	1506
7,3	1867	8,1	909	2,4	1498
2,4	1845	2,4	891	1,48	1473
1,53	1805	0,65	825	0,60	1433
0,63	1756				

systematisch von einander abweichen und nicht auf einander reducirt werden können.

Bei der zweiten Methode lässt man Gase durch enge Röhren unter verschiedenen Drucken strömen. Die Drucke werden am Eingange und am Ausgange der Röhren variirt. Da hier der Druck innerhalb der Röhre von Querschnitt zu Querschnitt sich ändert, gehen die Reibungserscheinungen unter verschiedenen Drucken vor sich, man nimmt von vornherein an, dass sie von diesen Drucken nicht abhängen und sieht zu, ob die dann berechneten Ausflussmengen oder Druckveränderungen am Eingange oder Ausgange der Röhre mit den beobachteten Mengen oder Druckänderungen übereinstimmen. Diese

Methode ist theoretisch sehr anfechtbar, sie ist aber sehr bequem und viel angewandt. Sie heisst auch die Methode der Transspirationsbeobachtungen. Ich habe schon bemerkt, dass es sich hier nur um eine Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten von dem Ueberdruck an der Eingangsstelle in die Röhre und der Ausgangsstelle, nicht vom absoluten Drucke selbst handelt.

Aus den sehr ausgedehnten Versuchsreihen von Graham[1]) hat O. E. Meyer nachgewiesen, dass eine solche Abhängigkeit vom Ueberdruck mit Sicherheit nicht geschlossen werden kann, wenigstens nicht wenn es sich um Drucke zwischen 5 und 50 cm handelt. Dagegen tritt die Abhängigkeit vom Drucke bei höheren Drucken deutlich hervor. Entscheidend hierfür sind die Versuche von Warburg und Babo. Sie beziehen sich nur auf ein Gas, auf Kohlensäure, dafür reichen sie bis zu Ueberdrucken von mehr als 110 Atmosphären. Leider beginnen sie freilich erst bei Ueberdrucken von 43 Atmosphären, so dass zwischen 1 Atmosphäre und 43 Atmosphären eine breite Lücke klafft. Die Kohlensäure war nicht ganz luftfrei, doch betrug der Luftgehalt in keinem Falle 0,01 Volumenprocent, so dass er für unsere Frage kaum in Betracht kommt. Drei Versuchsreihen sind bei 32,6° C. ausgeführt, eine bezieht sich auf 40,3° C. Da die Versuchsreihen im übrigen mit einander congruiren, gebe ich sogleich die Mittelwerthe für 32,6° C. an, indem ich nur noch bemerke, dass die Drucke zwar nicht genau in Einheiten eines normalen Atmosphärendruckes gegeben sind, aber doch nahezu. Genau sind die hier als Drucke bezeichneten Grössen Zahlen, welche der Dichtigkeit des Stickstoffs entsprechen. Besonders dankenswerth ist, dass auch die Dichte der Kohlensäure in jedem Falle mitbestimmt ist:

Druck	Dichte	Reibungscoëfficient
43,1	0,100	0,000 177
60,7	170	189
70,3	240	212
75,0	310	240
77,1	380	277
77,9	450	323
78,4	520	370
79,3	590	429
82,3	660	499
90,7	730	579
111,5	800	683

Der Reibungscoëfficient steigt mit wachsendem Drucke und mit wachsender Dichte, und zwar mit letzterer noch regelmässiger als mit

[1]) London Phil. Trans. 1846, p. 573 und 1849, p. 349.

ersterer, denn an der Stelle der Drucke, woselbst schon geringen Druckveränderungen starke Dichtigkeitsänderungen entsprechen, steigt der Reibungscoëfficient nicht in so geringem Maasse wie die Drucke, sondern so stark wie die Dichten. Das Ansteigen vermehrt sich mit wachsender Dichte. Da der Reibungscoëfficient unter normalen Verhältnissen nach den Angaben von O. E. Meyer etwa 0,000150 beträgt, so wächst er vom Druck 1 Atmosphäre bis zum Druck 43 Atmosphären um 0,000027, dagegen für die folgenden 42 Atmosphären um etwa 0,0004, das ist der 15fache Betrag.

Vergleichen wir diese Ergebnisse der Erfahrung mit den Angaben der verschiedenen Theorieen, so zeigt sich, dass an sich gute Uebereinstimmung vorhanden ist. Die letztgenannte Reihe von Versuchen müssen wir von vornherein ausschliessen, denn bei so hohen Drucken entspricht der Zustand der Kohlensäure nicht mehr dem eines idealen Gases, wie auch die Vergleichung der Reihe für die Drucke mit der für die Dichten, die nicht mehr dem Boyle'schen Gesetze entsprechen, lehrt. Alle anderen aber ergaben, dass zwar eine wirkliche Unabhängigkeit von Druck oder Dichte anscheinend unter keinen Umständen besteht, dass eine solche jedoch innerhalb eines weiten Intervalls von vielleicht $\frac{1}{100}$ Atmosphäre bis zu 10 Atmosphären mit hinreichender Genauigkeit angenommen werden kann.

Mit diesen Ermittelungen sind alle bisher aufgestellten Theorieen, auch die hier neu gegebene, in Einklang, denn auch nach letzterer ist eine Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten vom Druck gar nicht oder nur in sehr geringem Maasse vorhanden, so lange das Gas noch als ein ideales betrachtet werden darf, d. h. bei nicht zu hohen und nicht zu geringen Drucken. Die hier aufgestellte Theorie verlangt vollständige Unabhängigkeit vom Druck innerhalb der bezeichneten Grenzen nur für einatomige Gase. Versuchsreihen mit wechselnden Drucken für solche Gase scheinen jedoch nicht vorzuliegen, nur Angaben für bestimmte Drucke sind mir bekannt. Diese Behauptung lässt sich also nicht prüfen. Für andere Gase geben die Formeln eine gewisse Abhängigkeit und ist die Prüfung möglich. Nehmen wir beispielsweise das Mittel der Versuchsergebnisse von O. E. Meyer für Luft, welches zwar kein einfaches Gas ist, aber sich wesentlich wie ein solches verhält, so käme, weil Sauerstoff und Stickstoff beide zweiatomig sind, die Formel unter 14_3) in Betracht. Die Abhängigkeit vom Druck entspräche der $\frac{1}{10}$ten Potenz des Druckes, und es wäre

$$\varrho = c p^{\frac{1}{10}},$$

woselbst c aus den Versuchen zu ermitteln ist. Man findet aus den angeführten Zahlen $c = 0{,}0002241$, und hiermit berechnet sich wieder

ϱ für die drei angegebenen Drucke zu 0,000345, 0,000331, 0,000309, so dass gegen die Beobachtungen Abweichungen bleiben von — 0,000015, — 0,000015, + 0,000032, also durchschnittlich von etwa 6 Procent, was an sich nicht viel ist. Es wäre aber aus dieser Beobachtungsreihe zu schliessen, dass die Formel eine zu geringe Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten vom Druck angiebt. Dagegen folgt beispielsweise aus der dritten Versuchsreihe von Kundt und Warburg, dass die Formel eine zu grosse solche Abhängigkeit feststellt.

Aus den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen lässt sich eine Entscheidung nicht entnehmen; die ausserordentliche Schwierigkeit, mit der ihre Ausführung verknüpft ist, macht die Ergebnisse sehr unsicher; ist doch beispielsweise die Veränderlichkeit des Reibungscoëfficienten mit dem Drucke nach der ersten Versuchsreihe von Kundt und Warburg fast dreimal so gross wie nach den beiden folgenden, und nach diesen beiden kaum ein Zehntel so gross wie nach der Versuchsreihe von O. E. Meyer. Zu dieser Schwierigkeit kommt noch ein Umstand, auf den hingewiesen werden muss.

In der Formel für ϱ bedeutet nämlich p den Druck, der an der Stelle, woselbst die Reibung herrschte, vorhanden war. Dieser Druck nun hängt von der Bewegung ab und ist an verschiedenen Stellen des Gases während der Bewegung verschieden. In Folge der Bewegung wird er kleiner sein als wenn Ruhe herrscht, und zwar um so kleiner im Verhältniss zum Drucke, wenn Ruhe herrschen würde, je dichter das Gas ist. Was aber in den Beobachtungen angegeben wird, ist lediglich der statische Druck im Ruhezustande, nicht dieser dynamisch modificirte. Auch die Dichte variirt während der Bewegung, was gleichfalls nicht berücksichtigt werden kann. Welche Correction in Folge dessen an den Druckangaben anzubringen ist, lässt sich nicht sagen.

Auf einen anderen Mangel der vorliegenden Beobachtungen wird bald aufmerksam zu machen sein.

Für grössere Dichten ist, wie die Versuche von Warburg und Babo erkennen lassen, selbst die von unserer Formel gegebene Abhängigkeit vom Volumen unzureichend. Es ist jedoch zu beachten, dass für die wirklichen Gase k selbst mit wachsender Dichte zunimmt (Abschnitt 53), dadurch nimmt auch die Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten vom Volumen mit abnehmendem Volumen zu, also compliciren sich die Verhältnisse sehr, denn dann variiren auch alle anderen Factoren, so $\vartheta^{\frac{5}{6k}}$ selbst bei constantem ϑ, und $(m)^{\frac{k+5}{6k}}$ bei constantem m. Sicheres lässt sich darüber nicht aussagen, weil man die Function, nach der k von v abhängig ist, nicht kennt. Nach einigen kann k bis zu ∞ ansteigen.

Gehen wir jetzt über zu der Abhängigkeit von der Temperatur, so liegen hierfür ebenfalls nicht wenige Versuche vor. Alle ergeben,

dass der Reibungscoëfficient mit wachsender Temperatur ansteigt. Das entspricht auch allen bisher abgeleiteten Theorieen und nicht minder der hier dargelegten.

Nach den Angaben der verschiedenen Beobachter soll der Reibungscoëfficient unter den bei ihren Versuchen herrschenden Umständen einer Potenz der absoluten Temperatur proportional sein, die etwa zwischen $\frac{2}{3}$ und 1 liegen und mit der Atomzahl wachsen soll.

Die Hauptbeobachtungen sind an Transspirationsvorgängen gemacht und zwar in der eingehendsten Weise von Obermeyer [1]). Folgende Formeln gelten nach ihm:

Gas	Atomzahl	Molekulargewicht	Reibungscoëfficient
Wasserstoff	2	2	$0{,}0000861\,(1 + 0{,}003665\,t)^{0{,}70}$
Sauerstoff	2	32	$0{,}0001878\,(1 + 0{,}003665\,t)^{0{,}80}$
Stickstoff	2	28	$0{,}0001559\,(1 + 0{,}003665\,t)^{0{,}74}$
Luft	2	29	$0{,}0001678\,(1 + 0{,}003665\,t)^{0{,}76}$
Kohlenoxyd	2	30	$0{,}0001625\,(1 + 0{,}003665\,t)^{0{,}74}$
Stickoxydul	3	44	$0{,}0001353\,(1 + 0{,}003719\,t)^{0{,}93}$
Kohlensäure	3	44	$0{,}0001383\,(1 + 0{,}003701\,t)^{0{,}94}$
Aethylen	6	28	$0{,}0000922\,(1 + 0{,}003665\,t)^{0{,}96}$
Aethylchlorid	—	28	$0{,}0000889\,(1 + 0{,}003900\,t)^{0{,}98}$

t ist die Temperatur in der Celsiusscala gemessen. Das Anwachsen des Exponenten der Temperatur mit wachsender Atomzahl ist deutlich ausgesprochen. Nur die hier dargelegte Theorie sagt dieses Anwachsen wenigstens in isometrischen Versuchen unzweideutig voraus, alle anderen Theorieen ergaben für alle Gase unter allen Umständen nur die gleiche Abhängigkeit.

Was aber die Stärke dieser Abhängigkeit von der Temperatur anbetrifft, so scheint die von Maxwell angegebene der Erfahrung noch am besten zu entsprechen. Nach ihr soll der Reibungscoëfficient der Temperatur proportional ansteigen. Die übliche Formel unter 11) setzt ein Ansteigen proportional der Quadratwurzel aus der Temperatur fest, wenn man sie nicht durch Wahl einer geeigneten Function für den Wirkungsradius σ der Erfahrung noch anpassen will. Die hier abgeleiteten Formeln sind für mehratomige Gase und isometrische Versuche günstiger gestellt, jedoch immer noch nicht so, wie es wünschenswerth wäre, der Exponent der Temperatur läge zwischen 0,6 für zweiatomige Gase und 0,833 für unendlich atomige, während er der Erfahrung zufolge zwischen etwa 0,75 für zweiatomige und 1,00

[1]) Carl's Repertorium 1877.

für unendlich atomige liegt, es bleibt eine Differenz von gegen 0,16 nach dieser Theorie und von 0,25 bis 0,50 nach der Formel unter 11).

Nun ist aber Folgendes zu beachten. Erstens ist k thatsächlich keine Constante, sondern selbst von der Temperatur abhängig. Da es mit wachsender Temperatur abnimmt, so nimmt die Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten von der Temperatur nach den gegebenen Formeln rascher zu, als es nach diesen Formeln den Anschein hat. So würde beispielsweise in isometrischen Vorgängen der Exponent von ϑ mit wachsender Temperatur selbst anwachsen.

Zweitens hängt der Reibungscoëfficient nicht bloss von der Temperatur ab, sondern auch, wie die Erfahrung lehrt und der hier dargelegten Theorie entspricht, auch von Druck und Dichte. Also muss die Abhängigkeit von der Temperatur verschieden ausfallen, je nachdem bei den betreffenden Versuchen ein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet oder nicht. Adiabatische Vorgänge müssen eine andere Function der Temperatur ergeben als diabatische. Hierauf hat schon O. E. Meyer[1]) hingewiesen und diesem Umstande dadurch Rechnung zu tragen versucht, dass er die betreffenden Vorgänge, nämlich bei den Transspirationsbeobachtungen von Graham, halb als adiabatische, halb als diabatische behandelte. Das letztere besagt, er nahm an, dass zwar ein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfand, aber nicht in dem Maasse, wie er hätte stattfinden sollen und hätte stattfinden können, wenn die Vorgänge sich hinlänglich langsam abgespielt hätten. Angesichts der Unmöglichkeit, zu entscheiden, wie bei den vorliegenden Beobachtungen der Wärmeaustausch mit der Umgebung genau stattgefunden hat und angesichts des Umstandes, dass in der That die Leitungsfähigkeit der Gase zu gering ist, um bei den Geschwindigkeiten, mit welchen in den Versuchen die Vorgänge sich abgespielt haben, einen wirklichen, den Verhältnissen entsprechenden Wärmeaustausch zuzulassen, scheint mir diese Annahme von O. E. Meyer durchaus zulässig, fast geboten. Die Vorgänge sind zum Theil adiabatisch.

Wir haben aber für adiabatische Vorgänge

$$\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1},$$

somit wird für solche Vorgänge

$$\varrho = \varrho_1 \vartheta^{\frac{1}{3(k-1)}}.$$

Der Exponent von ϑ ist also für einatomige Gase $\frac{1}{2}$, für zweiatomige 0,83, für dreiatomige 1,11 u. s. f. Darf man die Vorgänge bei den Beobachtungen als zum Theil adiabatisch ansehen, so würde hiernach

[1]) Pogg. Ann., Bd. 5, S. 127.

für sie ϑ in den Potenzen $\frac{1}{2}$, 0,72, 0,88 u. s. f. erscheinen und das entspräche den Angaben v. Obermayer's sehr gut. Wir können hiernach wohl sagen, dass aus den Beobachtungen ein Grund, die Richtigkeit der Formeln zu bezweifeln, nicht entnommen werden kann, dass im Gegentheil die Formeln in ihnen eine gewisse Stütze finden, denn den Verhältnissen entsprechend interpretirt, geben die Beobachtungen keine andere Abhängigkeit von der Temperatur als die Formeln auch. Das gilt jedoch nur für die hier abgeleiteten Gleichungen und für mehratomige Gase. Für einatomige Gase soll der Theorie zufolge ϱ immer proportional $\sqrt{\vartheta}$ sein. Von Koch liegt eine Angabe über den Exponenten von ϑ für Quecksilberdampf bei hohen Temperaturen (370° C.) vor. Danach soll dieser Exponent 1,6 betragen; das stimmt mit der Theorie absolut nicht und weicht auch von allen anderen Angaben, wonach der Exponent bei einatomigen Gasen am kleinsten sein sollte, ab. Eine Erklärung weiss ich nicht zu geben, vielleicht gelten die Formeln für Dämpfe überhaupt nicht.

Wir haben nun noch die Ergebnisse der Erfahrung hinsichtlich der Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten vom Molekulargewicht und von der Atomzahl mit denen der Theorie zu vergleichen.

Die Hauptformel der üblichen Theorie unter 11) besagt, dass, wenn σ als constant betrachtet werden darf, der Reibungscoëfficient proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht anwächst, und zwar unabhängig von der Atomzahl. Nach den Angaben, die ich hierüber dem schon mehrfach erwähnten schönen Werke von O. E. Meyer entnehme, ist dieses allgemein sicher nicht der Fall. Vielmehr steigt der Reibungscoëfficient mit wachsendem Molekulargewicht erst an, um dann wieder abzunehmen, er ist eine periodische Function des Molekulargewichtes. Folgende Zusammenstellungen (s. Tab. a. f. S.) mögen das versinnbildlichen.

Die Zahlen sind sämmtlich auf 0° C. bezogen. Auf die Zahlen der beiden letzten Spalten kommen wir später zu sprechen. Die Tabelle beweist die obige Behauptung ohne Weiteres. Zunächst hängt hiernach zweifellos der Reibungscoëfficient von der Atomzahl ab, und zwar vermindert er sich mit steigender Atomzahl. So kommt dem siebenatomigen Methyläther weniger als die Hälfte des Betrages des Reibungscoëfficienten zu, welchen das an Molekulargewicht noch ein wenig geringere Argon aufweist. Der 15atomige Aether hat einen Reibungscoëfficienten, der nur halb so gross ist wie der der gleich schweren schwefligen Säure u. s. f. Ferner ist in den ausgedehnteren Reihen für ein-, zwei-, drei- und fünfatomige Gase das Anwachsen und die darauf folgende Abnahme des Reibungscoëfficienten mit wachsendem Molekulargewichte deutlich genug ausgesprochen. Wie die Grösse des Reibungscoëfficienten mit wachsender Atomzahl abnimmt, so verringert sich auch deren Veränderlichkeit mit dem Molekulargewicht.

Gas	Molekulargewicht	Reibungscoëfficient $\frac{g}{cm\text{-}sec}$	Mittlere Weglänge cm	Stosszahl Millionen
Einatomige Gase:				
Helium	4?	0,000 165	0,0000240	4840
Argon	40	0,000 208	0,0000099	3840
Quecksilberdampf	198,9	0,000 162	0,0000034	7540
Zweiatomige Gase:				
Wasserstoff	2	0,000 084	0,0000178	9520
Kohlenoxyd	27,8	0,000 167	0,0000095	4800
Stickstoff	27,9	0,000 167	0,0000095	4780
Stickoxyd	29,8	0,000 168	0,0000094	4750
Sauerstoff	31,8	0,000 191	0,0000102	4180
Chlorwasserstoff	36,2	0,000 141	0,0000071	5670
Chlor	70,4	0,000 128	0,0000046	6270
Dreiatomige Gase:				
Wasserdampf	17,9	0,000 097	0,0000071	7980
Schwefelwasserstoff	33,8	0,000 118	0,0000060	6780
Kohlensäure	43,7	0,000 145	0,0000065	5530
Stickoxydul	43,8	0,000 144	0,0000065	5550
Schweflige Säure	63,6	0,000 125	0,0000047	6390
Vieratomige Gase:				
Ammoniak	16,9	0,000 098	0,0000071	8160
Cyan	51,7	0,000 097	0,0000040	8250
Fünfatomige Gase:				
Grubengas	15,9	0,000 106	0,0000080	7530
Chlormethyl	50,1	0,000 105	0,0000044	7630
Methylchlorid	50	0,000 103		
Chloroform	119	0,000 096		
Sechsatomige Gase:				
Aethylen	28	0,000 099	0,0000042	8090
Sieben- bis fünfzehnatomige Gase:				
Methyläther	46	0,000 092	0,000 0041	8650
Aethylchlorid	64	0,000 094		
Alkohol	46	0,000 083		
Aceton	58	0,000 073		
Benzol	78	0,000 071		
Aether	64	0,000 069		

Von allen diesen auffallenden Verhältnissen giebt die gewöhnliche Formel unter 11) keine Rechenschaft, doch kann sie freilich denselben angepasst werden, da für die Grösse σ nichts vorausbestimmt und nichts bekannt ist.

Was dagegen die Formeln anbetrifft, die hier abgeleitet sind, so ist schon auf Seite 322 dargelegt, wie sie genau das Nämliche voraussagen, was der Anblick der Zahlen in der Tabelle lehrt. Qualitativ entsprechen sie jedenfalls der Erfahrung, und zwar sowohl hinsichtlich der Abhängigkeit vom Molekulargewicht als auch in Bezug auf die Abhängigkeit von der Atomzahl. Die quantitative Prüfung ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, weil das vorliegende Material doch sehr unvollständig und unsicher ist. In der Gruppe der einatomigen Gase ist fast alles ungewiss, für Helium und Argon stehen die Molekulargewichte nicht fest, für Quecksilberdampf ist der Reibungscoëfficient für 0^0 mit einem unsicheren Temperaturcoëfficienten durch ein so weites Intervall wie 370^0, wodurch er auf $^1/_4$ des beobachteten Werthes reducirt wird, errechnet. In der Reihe für zweiatomige Gase dürften noch die sichersten Zahlen stehen, doch fällt hier die Angabe für Sauerstoff stark heraus, sie ist grösser als für Stickstoff und, wie hinzugefügt werden kann, für Luft ($\varrho = 0{,}000172$). Ueber die Zahlen in der Reihe der dreiatomigen Gase habe ich kein Urtheil, für Kohlensäure jedoch wird oft eine viel grössere Zahl für den Reibungscoëfficienten angegeben. Die Zahlen der übrigen Reihen kommen für eine quantitative Prüfung überhaupt nicht in Betracht.

Das Maximum des Reibungscoëfficienten scheint bei zweiatomigen Gasen bei einem geringeren Molekulargewicht einzutreten (etwa bei 32) wie bei dreiatomigen (etwa bei 40). Das würde mit unserer Theorie stimmen, wenn, was ja sehr nahe liegt, α und β als constant angesehen werden dürfen, denn es ist dann der Grenzwerth für das Molekulargewicht bei zweiatomigen Gasen $-\frac{0{,}76}{\beta}$, bei dreiatomigen $-\frac{0{,}81}{\beta}$, also bei letzteren jedenfalls grösser als bei ersteren. Den Werth von β kann man hieraus leider nicht mit einiger Sicherheit berechnen, weil sich die Grenzwerthe für m aus den Beobachtungsdaten nur ungenau vermuthen lassen. Nur die Grössenordnung wäre zu ermitteln. Aus den Angaben für zweiatomige Gase erhielte man mit $m = 32$ als Grenzwerth etwa $\beta = -0{,}024$, aus denjenigen für dreiatomige mit $m = 40$ etwa $\beta = -0{,}020$. Trotz der nahen Uebereinstimmung kann man diese Zahlen doch nur als erste rohe Näherungswerthe ansehen.

Zur genaueren Ermittelung müssen die Werthe des Reibungscoëfficienten selbst herangezogen werden. Die hier anzuwendende Formel 18_3) in Verbindung mit Formel 17) ergiebt in gewöhnlichen Logarithmen

$$\log \varrho = \log z + \frac{k+5}{6k} \log m + (\alpha + \beta m) \log e$$
$$+ \frac{5-3k}{6k} (\log p - \log \overline{R}) + \frac{1}{2} \log \vartheta,$$

also

$$(\alpha + \beta m) \log e = \log \varrho - \log z - \frac{1}{2} \log \vartheta - \frac{k+5}{6k} \log m$$
$$- \frac{5-3k}{6k} (\log p - \log \overline{R}).$$

Indem wir alles auf absolute Einheiten beziehen und für p den Normaldruck 1013217 und für ϑ die Temperatur 0° C., also 273 ansetzen, wird, weil $\overline{R} = 82889500$ und z nach O. E. Meyer gleich 0,30967 ist,

$$(\alpha + \beta m) \log e = \log \varrho - 0{,}70898 + \frac{5-3k}{6k} 1{,}91280$$
$$- \frac{k+5}{6k} \log m.$$

Ich führe die Rechnung für einatomige, zweiatomige und dreiatomige Gase aus und setze für diese Gase $k = \frac{5}{3}$; 1,4; 1,3, somit

$$\frac{5-3k}{6k} = 0, \quad \frac{1}{10{,}5}, \quad \frac{1{,}1}{7{,}8},$$
$$\frac{k+5}{6k} = \frac{2}{3}, \quad \frac{8}{10{,}5}, \quad \frac{2{,}1}{2{,}6},$$

wonach wir erhalten für einatomige Gase

$$(\alpha + \beta m) \log e = \log \varrho - 0{,}70898 - \frac{2}{3} \log m,$$

für zweiatomige Gase

$$(\alpha + \beta m) \log e = \log \varrho - 0{,}52681 - \frac{8}{10{,}5} \log m,$$

für dreiatomige Gase

$$(\alpha + \beta m) \log e = \log \varrho - 0{,}43923 - \frac{2{,}1}{2{,}6} \log m.$$

Da es nicht ohne Interesse ist, die Werthe von $(\alpha + \beta m) \log e$ selbst kennen zu lernen, lasse ich sie, abgesehen von den in den Formeln stehenden Constanten, folgen. Sie sind sämmtlich negativ.

4,1838	4,3043	5,0252
4,7499	4,8775	5,1590
5,3232	4,8790	5,1636
	4,8977	5,1718
	4,8634!	5,3593
	5,0836	
	5,3008 [1])	

Abgesehen von der mit einem Ausrufungszeichen versehenen Zahl für Sauerstoff wachsen alle mit wachsendem Molekulargewicht. Man erhält nun folgende Werthe durch Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate:

für einatomige Gase

$$\alpha = -11{,}61, \quad \beta = -0{,}01190,$$

für zweiatomige Gase [2])

$$\alpha = -11{,}41, \quad \beta = -0{,}03226,$$

für dreiatomige Gase

$$\alpha = -12{,}28, \quad \beta = -0{,}01267.$$

Die Werthe für α und β sind also wohl sicher als durchaus real zu bezeichnen, wenn auch die Erfahrungen nicht hinreichen, sie absolut mit hinreichender Genauigkeit abzuleiten. Der Gang der hiernach zu berechnenden Reibungscoëfficienten entspricht in jeder Reihe genau dem der beobachteten Zahlen, die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung sind aber nicht unerheblich. Am grössten sind sie für die einatomigen Gase, wiewohl hier nur eine Gleichung überschüssig ist. Angesichts dessen, was früher über die Unsicherheit der Molekulargewichte zweier Gase und die Unsicherheit des Reibungscoëfficienten für das dritte Gas gesagt ist und der Anwendbarkeit der Formeln für das letztere (weil die Bestimmung des Reibungscoëfficienten sich auf den Körper im dampfförmigen, nicht ideal gasförmigen Zustande bezieht) wird dieses nicht Wunder nehmen. Für die anderen beiden Reihen, von denen die erste fünf, die zweite drei überschüssige Gleichungen bietet, ist die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung eine viel bessere und ausserdem — und das ist von Wichtigkeit und spricht weiter zu Gunsten der Theorie — ist das Verhalten der Formel zu den Zahlenreihen bei den zweiatomigen Gasen entgegengesetzt wie bei den dreiatomigen, für jene giebt die Formel

---

[1]) Für Chlor ist $k = 1{,}34$ abweichend von dem für zweiatomige Gase sonst geltenden Werth 1,40.

[2]) Abgesehen von Chlor, wofür die Constante α einen etwas anderen Werth haben muss.

eine stärkere Veränderlichkeit mit dem Atomgewicht, als den Beobachtungen entspricht, für diese eine schwächere. Es betragen nämlich diese Abweichungen:

bei den zweiatomigen Gasen 10^{-6} mal

$$-24,\ +24,\ +24,\ +21,\ -5,\ +37,\ -16;$$

bei den dreiatomigen Gasen 10^{-6} mal

$$+1,\ -18,\ -11,\ -10,\ +7.$$

Ohne Rücksicht auf das Zeichen ist die mittlere Abweichung

$$0{,}0000165.$$

Mit Berücksichtigung des Zeichens erhielte man nur

$$+\ 0{,}0000025.$$

Es ist möglich, dass vielleicht β selbst noch von m abhängt, darauf aber noch weiter zu rechnen, hat keine Bedeutung.

Den Formeln selbst wird man, glaube ich, auch hiernach schon einen nicht unerheblichen Werth nicht absprechen können.

Bildet man aus den Werthen für β, weil die obigen Differenzen eine Abhängigkeit von der Atomzahl nicht erkennen lassen, einen Mittelwerth, so erhält man

$$\beta = -0{,}02166.$$

Es ist nicht ohne Interesse, zu sehen, wie genau dieser aus 15 Beobachtungen abgeleitete Werth für β mit dem vorhin allein aus den Grenzwerthen für die Maxima des Reibungscoëfficienten ermittelten (im Mittel — 0,022) übereinstimmt. Indessen kann β zufolge seiner Definition durch Gleichung 14) in Art. 32 noch selbst von m abhängen, denn $m c_p$ ist nur für alle Gase nahezu gleich.

Die kinetische Theorie des sogenannten zweiten Reibungscoëfficienten und des Coëfficienten der äusseren Reibung übergehe ich, hier ist alles noch ungewiss, zumal die besondere Existenz dieser Coëfficienten selbst, nach dem, was am Ende des Abschnittes 40 gesagt ist.

42. Mittlere Weglänge und Stosszahl der Molekeln.

Da die Erfahrung die Werthe für die Reibungscoëfficienten unmittelbar giebt, kann aus der Formel 5) im voraufgehenden Abschnitte die mittlere Weglänge und dann, indem man diese in die mittlere Geschwindigkeit dividirt, die mittlere Stosszahl berechnet werden. Man hat zunächst die mittlere Weglänge

$$\bar{l} = \frac{\varrho}{\varepsilon\mu\bar{\psi}} = \frac{\varrho}{\varepsilon\mu\left(\frac{8}{3\pi}\overline{\psi^2}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\varrho}{\varepsilon\mu\left(\frac{8}{\pi}\frac{p}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}},$$

also

1) $$\bar{l} = \frac{\varrho}{z\left(\frac{8}{\pi} p \mu\right)^{\frac{1}{2}}}$$

und die Stosszahl

2) $$\nu = \frac{\bar{\psi}}{\bar{l}} = \frac{8}{\pi} z \frac{p}{\varrho},$$

p ist der Druck, μ die Dichte des Gases.

Mit diesen Formeln sind die in der Tabelle auf S. 332 zusammengestellten Zahlen für die mittlere Weglänge und die Stosszahl von O. E. Meyer gerechnet. Sie gelten sämmtlich für 0^0 C. und normalen Druck.

Die mittleren Weglängen der Molekel sind hiernach recht klein, die grösste in der Tabelle verzeichnete mittlere Weglänge (für Helium) ist nur wenig grösser als $\frac{1}{5000}$ Millimeter.

Die mittleren Weglängen nehmen ab mit wachsender Atomzahl, sie nehmen auch ab mit wachsendem Atomgewichte. Das Erstere stimmt vollständig mit der hier dargelegten Theorie (s. Abschnitt 32), das zweite scheint ihr zu widersprechen, weil diese Theorie in jeder Gruppe von Gasen erst ein Ansteigen, dann ein Abnehmen der mittleren Weglänge voraussetzt. Doch ist der Widerspruch nur ein scheinbarer. Er klärt sich auf durch den Anblick der Reihe für die Stosszahlen. Diese haben für jede Gruppe von Gasen ein zweifelloses Minimum, weil ja in jeder Gruppe ϱ ein zweifelloses Maximum besitzt. Nun liegt beispielsweise das Minimum für die Stosszahl bei den zweiatomigen Gasen etwa bei einem Molekulargewichte von 30 (oder 32). Da nun zufolge der Angaben in Abschnitt 32 auf Seite 209 für zweiatomige Gase das Verhältniss des Grenzwerthes des Molekulargewichtes für das Maximum der mittleren Weglänge zu dem für das Minimum der Stosszahl sich wie 1 : 3 verhält, so wäre das Maximum der mittleren Weglänge bei $m = 10$ oder 11 zu suchen. Die Tabelle enthält ein solches Gas nicht, sie beginnt bei $m = 2$ und geht sogleich zu $m = 27{,}8$ über. Ich weiss auch kein zweiatomiges Gas, welchem das Molekulargewicht 10 oder 11 zukäme. Aehnlich verhält es sich mit den Zahlen in der Reihe der dreiatomigen Gase. Das Minimum der Stosszahl fällt etwa bei $m = 40$ oder 43, nach den Angaben an der genannten Stelle sollte hiernach das Maximum der mittleren Weglänge bei $\frac{40}{2{,}5}$ oder $\frac{43}{2{,}5}$, das heisst bei $m = 16$ oder $m = 18$ fallen. Mit einem ähnlichen Molekulargewichte beginnt diese Reihe und diesem entspricht jedenfalls die grösste mittlere Weglänge innerhalb der Reihe, ob es die absolut grösste ist, lässt sich nicht sagen, weil keine voraufgeht. Hiernach ist ein Widerspruch gegen die hier dargelegte Theorie der mittleren Weglänge jedenfalls nicht vorhanden, eine Bestätigung kann

nicht aus den angegebenen Gründen beigebracht werden. Dass man auf die Schwankungen, welche die Werthe für die mittlere Weglänge innerhalb jeder Reihe aufweisen, gar kein Gewicht zu legen hat, braucht wohl nicht erst begründet zu werden.

Eine Folge der so geringen mittleren Weglänge und der, wie wir früher Abschn. 23 gesehen haben, so grossen molekularen Geschwindigkeit ist die ausserordentliche Grösse der Stosszahl, sie beträgt bei allen aufgeführten Gasen mehr als 4000 Millionen in der Secunde, steigt aber zu fast 10000 Millionen. Die Gasmolekel bewegen sich also kaum $\frac{1}{4000}$ milliontel Secunde ungehindert, so dass es sich bei ihnen eigentlich mehr um ein ausserordentlich rasches Zittern nach allen möglichen Richtungen wie um wirkliche Fortbewegung handelt; dass eine Gasmolekel in endlicher Zeit ihre Lage um irgend eine messbare Strecke verändern kann, wird man hiernach kaum annehmen wollen, wenigstens würde man das für einen merkwürdigen Zufall betrachten, wenn das ja geschehen sollte. Indessen darf man nicht vergessen, dass es sich hier nur um mittlere Verhältnisse handelt, einzelne Molekeln werden endliche Strecken ungehindert durchmessen. Ihre Zahl liesse sich auch an der Hand des Maxwell'schen Gesetzes über die Vertheilung der Geschwindigkeiten berechnen. Doch hat das keinen Werth. Im Allgemeinen gehören besondere Vorgänge dazu, wenn Gasmolekeln sich um endliche Strecken von Ort zu Ort fortbewegen sollen. Dahin zählt die nicht weiter interessirende Strömung und dann die Diffusion, zu deren Besprechung wir übergehen.

43. Kinetische Theorie der Diffusion der Gase, Theorie von Maxwell.

Die thermodynamischen Verhältnisse der Diffusion sind schon in Abschnitt 35 behandelt. Hier kommt es auf den eigentlichen kinetischen Vorgang an. Ich erinnere daran, dass bei der Diffusion die drei Gleichungen bestehen:

$$1) \qquad \begin{aligned} p &= \Sigma p_k = const, \\ n &= \Sigma n_k = const, \\ \vartheta &= const. \end{aligned}$$

p ist der Gesammtdruck des Gemisches, n ist die Gesammtzahl aller Molekeln des Gemisches in einer Volumeneinheit, ϑ ist die Temperatur, alle diese Grössen sollen an allen Stellen des Gemisches immer den nämlichen Werth haben, wie auch die Partialdrucke p_k und die Partialzahlen n_k variiren mögen. Wenn nun trotzdem die Gase sich durch einander bewegen, so kann das nur dadurch stattfinden, dass eben ihre Partialdrucke nicht überall gleich sind.

Wir betrachten den Fall zweier Gase. Sie sollen sich in einer cylindrischen horizontalen Röhre befinden und ihre Bewegung gehe parallel der Axe der Röhre, die wir mit x bezeichnen. Jedes der Gase geht von Orten höheren zu Orten niedrigeren Partialdruckes, und zwar so lange, bis jedes von ihnen die Röhre überall mit gleicher Dichte erfüllt und sein Partialdruck überall der nämliche ist. Ist der Partialdruck des einen Gases an einem Querschnitte p_1 und an dem davon nur $\pm \frac{1}{2} dx$ abstehenden p_1', so haben wir

$$2_1) \qquad p_1' = p_1 \pm \frac{1}{2} \frac{dp_1}{dx} dx.$$

Analog ist

$$2_2) \qquad p_2' = p_2 \pm \frac{1}{2} \frac{dp_2}{dx} dx$$

für das zweite Gas. Ferner ist auch

$$3_1) \qquad n_1' = n_1 \pm \frac{1}{2} \frac{dn_1}{dx} dx,$$

$$3_2) \qquad n_2' = n_2 \pm \frac{1}{2} \frac{dn_2}{dx} dx.$$

Multiplicirt man die letzten Gleichungen mit $\overline{R}\vartheta$ und beachtet, dass allgemein

$$\overline{R}\vartheta n_k = p_k$$

ist, so findet sich hiernach

$$\overline{R}\vartheta \frac{dn_1}{dx} = \frac{dp_1}{dx}, \quad \overline{R}\vartheta \frac{dn_2}{dx} = \frac{dp_2}{dx}.$$

Nun haben wir, ganz ähnlich wie früher (S. 315 ff.), für die Anzahl $(n_1)_-$ der von Seite der abnehmenden x in Richtung der wachsenden x durch den Querschnitt q bei x in der Zeiteinheit gehenden Molekeln des ersten Gases

$$(n_1)_- = q \left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr \left(n_1 - \frac{r}{2} \frac{dn_1}{dx} \cos\vartheta\right) \nu_1 \psi^2 e^{-\frac{\nu_1 r}{\psi}} e^{-\varepsilon_1^2 \psi^2} \sin\vartheta \cos\vartheta$$

und analog die Zahl $(n_1)_+$ der von Seite der zunehmenden x in Richtung der abnehmenden x durch den Querschnitt q gehenden Molekeln des gleichen Gases

$$(n_1)_+ = q \left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr \left(n_1 + \frac{r}{2} \frac{dn_1}{dx} \cos\vartheta\right) \nu_1 \psi^2 e^{-\frac{\nu_1 r}{\psi}} e^{-\varepsilon_1^2 \psi^2} \sin\vartheta \cos\vartheta.$$

Die Differenz $(n_1)_+ - (n_1)_-$ giebt den Ueberschuss, welcher sich in Richtung der wachsenden x durch den Querschnitt bei x bewegt, nämlich:

$$(n_1)_+ - (n_1)_- = -q\left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\, \nu_1 r \frac{dn_1}{dx} \psi^2 e^{-\frac{\nu_1 r}{\psi}} e^{-\varepsilon_1^2\psi^2} \sin\vartheta \cos^2\vartheta.$$

Für ν_1, welches streng genommen von r abhängig ist, denken wir uns einen mittleren Werth eingeführt, wir können dann alle Integrationen bis auf diejenige nach ψ ausführen. Die Integration nach ω giebt den Factor 2π, die nach ϑ den Factor $\frac{1}{3}$, die nach r endlich den Factor $\frac{\psi^2}{\nu_1^2}$, somit wird

$$(n_1)_+ - (n_1)_- = -q\left(\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{dn_1}{dx} \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty \frac{\psi^4}{\nu_1} e^{-\varepsilon_1^2\psi^2} d\psi.$$

Für das zweite Gas haben wir genau ebenso für die Zahl der im Ueberschuss nach der Seite der abnehmenden x sich bewegenden Molekel

$$(n_2)_- - (n_2)_+ = +q\left(\frac{\varepsilon_2}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{dn_2}{dx} \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty \frac{\psi^4}{\nu_2} e^{-\varepsilon_2^2\psi^2} d\psi.$$

In der ersten Gleichung ist ν_1 die Anzahl Stösse, die eine Molekel des ersten Gases, der die Geschwindigkeit ψ zukommt, in der Zeiteinheit erfährt und als solche von ψ, gemäss der Formel 11) in Abschnitt 27, abhängig. Setzen wir jedoch an Stelle dieses ν_1 den für alle Molekeln im Durchschnitt geltenden Werth, so haben wir (S. 139)

$$\int_0^\infty \frac{\psi^4}{\nu_1} e^{-\varepsilon_1^2\psi^2} d\psi = \frac{1}{\nu_1} \int_0^\infty \psi^4 e^{-\varepsilon_1^2\psi^2} d\psi = \frac{1}{\varepsilon_1^5} \frac{4!}{2!\,2^5} \frac{\sqrt{\pi}}{\nu_1} = \frac{3}{8\nu_1} \frac{\sqrt{\pi}}{\varepsilon_1^5}.$$

Somit

$$(n_1)_+ - (n_1)_- = -\frac{q}{4} \frac{1}{\nu_1 \varepsilon_1^2} \frac{dn_1}{dx}, \quad (n_2)_- - (n_2)_+ = +\frac{q}{4} \frac{1}{\nu_2 \varepsilon_2^2} \frac{dn_2}{dx}.$$

Andererseits haben wir

$$\frac{1}{\varepsilon^2} = \frac{2}{3} \overline{\psi^2} = \frac{\pi}{4} \bar{\psi}^2$$

und

$$\frac{\bar{\psi}}{\nu} = \bar{l},$$

also ergiebt sich

$$(n_1)_+ - (n_1)_- = -\frac{\pi q}{16} \bar{\psi}_1 \bar{l}_1 \frac{dn_1}{dx}, \quad (n_2)_- - (n_2)_+ = +\frac{\pi q}{16} \bar{\psi}_2 \bar{l}_2 \frac{dn_2}{dx}.$$

Bezeichnen wir allgemein $(n)_+ - (n)_-$ durch Δn, so ist hiernach

$$4) \qquad \Delta n_1 = -\frac{\pi q}{16}\overline{\psi_1}\,\bar{l}_1\frac{d n_1}{d x}, \quad \Delta n_2 = -\frac{\pi q}{16}\overline{\psi_2}\,\bar{l}_2\frac{d n_2}{d x}.$$

Den Ausdruck

$$5) \qquad \Delta n = -\frac{\pi q}{16}\left(\overline{\psi_1}\,\bar{l}_1\frac{d n_1}{d x} + \overline{\psi_2}\,\bar{l}_2\frac{d n_2}{d x}\right)$$

können wir hiernach als die Menge Gemisch der beiden Gase bezeichnen, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt q nach Richtung der wachsenden x wandert. In diesem Gemische als Ganzes aufgefasst müssen $\frac{n_1}{n}\Delta n$ Molekeln des Gases erster Art und $\frac{n_2}{n}\Delta n$ Molekeln des Gases zweiter Art vorhanden sein. Denken wir uns, während die Zahl Δn_1 der Molekeln des ersten Gases durch q geht, das Gemisch Δn entgegengesetzt wandern, so gehen mit ihm $\frac{n_1}{n}\Delta n$ Molekeln des ersten Gases zurück nach der Seite der abnehmenden x. Insgesammt verbleiben also an Molekeln des ersten Gases im Ueberschuss auf der Seite von q, welche nach den wachsenden x gerichtet ist:

$$\Delta n_1 - \frac{n_1}{n}\Delta n.$$

Diese überschiessende Zahl nennen wir δn_1 und erhalten hiernach

$$6_1) \qquad \delta n_1 = -\frac{\pi q}{16 n}\left(n_2\,\overline{\psi_1}\,\bar{l}_1\frac{d n_1}{d x} - n_1\,\overline{\psi_2}\,\bar{l}_2\frac{d n_2}{d x}\right)$$

und ähnlich

$$6_2) \qquad \delta n_2 = +\frac{\pi q}{16 n}\left(n_2\,\overline{\psi_1}\,\bar{l}_1\frac{d n_2}{d x} - n_1\,\overline{\psi_2}\,\bar{l}_2\frac{d n_1}{d x}\right).$$

Beachtet man noch, dass, weil $n = n_1 + n_2$ eine Constante ist,

$$\frac{d n_1}{d x} = -\frac{d n_2}{d x}$$

sein muss, so folgt

$$7_1) \qquad \delta n_1 = -\frac{\pi q}{16 n}\left(n_2\,\overline{\psi_1}\,\bar{l}_1 + n_1\,\overline{\psi_2}\,\bar{l}_2\right)\frac{d n_1}{d x},$$

$$7_2) \qquad \delta n_2 = -\frac{\pi q}{16 n}\left(n_2\,\overline{\psi_1}\,\bar{l}_1 + n_1\,\overline{\psi_2}\,\bar{l}_2\right)\frac{d n_2}{d x}.$$

Den in beiden Gleichungen gleichen Factor bezogen auf Flächeneinheit

$$8_1) \qquad D = \frac{\pi}{16 n}\left(n_2\,\overline{\psi_1}\,\bar{l}_1 + n_1\,\overline{\psi_2}\,\bar{l}_2\right)$$

nennt man den Diffusionscoëfficienten.

Von den Molekeln δn_1, welche in der Zeiteinheit im Ueberschuss durch q nach der Seite wachsender x wandern, verbleibt in dem Raume

zwischen dem Querschnitt q und einem von diesem um dx abstehenden Querschnitte die Anzahl

$$D \frac{d^2 n_1}{dx^2} q\, dx.$$

Nun ist aber die Aenderung, welche die Anzahl n_1 der Molekeln des ersten Gases in einer Volumeneinheit innerhalb der Zeiteinheit erfährt, $\frac{dn_1}{dt}$, also die entsprechende Aenderung der Anzahl im Volumen $q\,dx$ zwischen den betrachteten Querschnitten $\frac{dn_1}{dt} q\,dx$. Somit erhalten wir

$$9_1) \qquad \frac{dn_1}{dt} = D \frac{d^2 n_1}{dx^2},$$

$$9_2) \qquad \frac{dn_2}{dt} = D \frac{d^2 n_2}{dx^2}.$$

Das sind zwei partielle Differentialgleichungen für die Grössen n_1 und n_2. Sie rühren von v. Stephan her. Sie entsprechen vollständig den Gleichungen für die Wärmebewegung längs einer Richtung und die Diffusionsconstante spielt dieselbe Rolle wie die Leitungsfähigkeit für Wärme. Da übrigens

$$p_1 = \overline{R} n_1 \vartheta, \quad p_2 = \overline{R} n_2 \vartheta$$

ist, so haben wir auch

$$10_1) \qquad \frac{dp_1}{dt} = D \frac{d^2 p_1}{dx^2},$$

$$10_2) \qquad \frac{dp_2}{dt} = D \frac{d^2 p_2}{dx^2}.$$

Gleichungen für die Partialdrucke in ihren Aenderungen nach Zeit und Raum. Endlich ist auch

$$11_1) \qquad \frac{d\mu_1}{dt} = D \frac{d^2 \mu_1}{dx^2},$$

$$11_2) \qquad \frac{d\mu_2}{dt} = D \frac{d^2 \mu_2}{dx^2}.$$

Es ist überall angenommen, dass D von x nicht abhängt. Trifft dieses nicht zu, so hat man allgemein

$$12) \qquad \frac{da}{dt} = \frac{d^2(Da)}{dx^2}, \quad a = p_1, \mu_1, n_1; p_2, \mu_2, n_2.$$

Von besonderem Interesse für uns ist zunächst der Diffusionscoëfficient D. Wir können dem Ausdrucke für ihn mit Hülfe früherer Entwickelungen sehr verschiedene Formen geben. Ersetzen wir die mittleren Weglängen $\bar{l}$ durch $\frac{\overline{\psi}}{\nu}$, so wird auch

$8_2)$ $$D = \frac{\pi}{16\,n}\left(n_2\,\frac{\overline{\psi_1}^2}{\nu_1} + n_1\,\frac{\overline{\psi_2}^2}{\nu_2}\right).$$

Die ν_1, ν_2 sind die Stosszahlen der Molekeln in einem Gemische zweier Gase und nach 15), 16) in Abschnitt 27 gleich

$13_1)$ $$\nu_1 = \sqrt{2}\,\pi\,n_1\,\sigma_1^2\,\overline{\psi}_1 + \pi\,n_2\,\sigma^2\,\sqrt{\overline{\psi_1}^2 + \overline{\psi_2}^2},$$

$13_2)$ $$\nu_2 = \sqrt{2}\,\pi\,n_2\,\sigma_2^2\,\overline{\psi}_2 + \pi\,n_1\,\sigma^2\,\sqrt{\overline{\psi_1}^2 + \overline{\psi_2}^2}.$$

Beachtet man, dass

$$\overline{\psi}_1^2 = \frac{8}{3\pi}\,\overline{\psi_1^2} = \frac{8}{\pi}\,\frac{p}{\mu} = \frac{8}{\pi}\,R_1\,\vartheta$$

ist, so wird

$$\nu_1 = \left(\sqrt{2}\,\pi\,n_1\,\sigma_1^2\,R_1^{\frac{1}{2}} + \pi\,n_2\,\sigma^2\,\sqrt{R_1 + R_2}\right)\left(\frac{8}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\vartheta^{\frac{1}{2}},$$

$$\nu_2 = \left(\sqrt{2}\,\pi\,n_2\,\sigma_2^2\,R_1^{\frac{1}{2}} + \pi\,n_1\,\sigma^2\,\sqrt{R_1 + R_2}\right)\left(\frac{8}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\vartheta^{\frac{1}{2}}.$$

Hiernach hängen die Grössen $\frac{n_2}{\nu_1}$ und $\frac{n_1}{\nu_2}$, ausser von der Quadratwurzel der Temperatur, nur noch von dem Mischungsverhältniss $\frac{n_2}{n_1}$ der beiden Gase ab. Da ferner

$$n = \frac{p}{R\,\vartheta},$$

so folgt:

Der Diffusionscoëfficient D ist: 1. umgekehrt proportional dem Gesammtdrucke; 2. proportional der $\frac{3}{2}$-Potenz der absoluten Temperatur und 3. im Uebrigen nur noch abhängig von dem Mischungsverhältniss der Gase, alles dieses vorausgesetzt, dass die Wirkungssphären der Molekeln von Druck und Temperatur nicht abhängen. Das Erstere haben Loschmidt's und anderer Forscher Versuche bestätigt. Das Zweite steht mit der Erfahrung nicht ganz in Einklang, denn nach Loschmidt soll der Diffusionscoëfficient mit wachsender Temperatur rascher zunehmen, als der $\frac{3}{2}$ten-Potenz der Temperatur entspricht, und zwar soll er proportional dem Quadrate der Temperatur wachsen. Die hier dargelegte Theorie der mittleren Weglängen würde etwas günstigere Ergebnisse, wenigstens für isometrische Verhältnisse liefern, und zwar in demselben Maasse günstigere, als sie es für den Reibungscoëfficienten thut.

Einen anderen Ausdruck für D gewinnen wir durch Einführung dieses Reibungscoëfficienten. Sind ϱ_1, ϱ_2, ϱ die Reibungscoëfficienten der beiden Gase und ihres Gemisches, so haben wir, wenn wie früher (Art. 27)

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$$

gesetzt werden darf, zufolge 10) im Abschnitt 41

$$\sqrt{2}\,\pi\,\sigma_1^2 = \frac{2\,m_1\,\overline{\psi_1}}{\varrho_1}, \quad \sqrt{2}\,\pi\,\sigma_2^2 = \frac{2\,m_2\,\overline{\psi_2}}{\varrho_2}.$$

Aus diesen Gleichungen sind mit den bekannten Werthen für die ϱ, m und ψ die Wirkungsradien σ_1, σ_2 abzuleiten, woraus sich der Betrag für

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$$

ergiebt, so dass also ν_1 und ν_2 numerisch bestimmbar sind. Indem dann in der Gleichung für D das n aus der Beziehung

$$n = \frac{p}{R\,\vartheta}$$

ermittelt wird, erhält man nur numerische Daten zur Vorausberechnung des Diffusionscoëfficienten, wenn noch das Mischungsverhältniss $\frac{n_2}{n_1}$ der beiden Gase bekannt ist. O. E. Meyer hat eine solche Rechnung für diejenigen Paare von Gasen angestellt, für welche Loschmidt den Diffusionscoëfficienten unmittelbar experimentell ermittelt hat. Seinem oft citirten Werke entnehme ich die folgende Gegenüberstellung der berechneten Beträge für D und der beobachteten:

Gase	Diffusionscoëfficient	
	berechnet	beobachtet
Wasserstoff-Sauerstoff	0,688	0,722
Wasserstoff-Kohlenoxyd	0,665	0,642
Wasserstoff-Kohlensäure	0,575	0,556
Wasserstoff-schweflige Säure	0,499	0,480
Kohlenoxyd-Sauerstoff	0,174	0,180
Sauerstoff-Kohlensäure	0,173	0,161
Kohlenoxyd-Kohlensäure	0,133	0,160
Grubengas-Kohlensäure	0,139	0,159
Luft-Kohlensäure	0,133	0,142
Stickoxydul-Kohlensäure	0,097	0,089

Die Zahlen sind in absoluten Einheiten ausgedrückt. Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist eigentlich eine ganz befriedigende, zumal die Theorie eine nicht unerhebliche Zahl von Vernachlässigungen einführen muss, um ihre Formeln numerischen Rechnungen zugängig zu machen.

Maxwell hat auf Grund seiner Annahme über die Wirkung der Gasmolekeln auf einander eine andere Theorie der Diffusionserscheinungen gegeben. Was hiernach in seiner Theorie als hypothetisch zu bezeichnen ist, kann in folgender Weise angegeben werden: Wenn zwei

Gase gemischt sind und beide ausser der molekularen Bewegung auch Bewegungen als Massen haben, so ist die Aenderung, welche eine mittlere Geschwindigkeitscomponente eines Gases in Folge der Zusammenstösse mit Molekeln gleicher Art erleidet, zwar wie früher gleich Null, aber in Folge von Zusammenstössen mit Molekeln ungleicher Art nicht Null, sondern der Geschwindigkeitsdifferenz der Gase in ihrer Bewegung als Ganzes gleich zu setzen. Bezeichnet man diese Aenderung analog wie in Abschnitt 39 mit $\frac{D_{ki}}{D_{ki}t}$, wenn es sich um Zusammenstösse von Molekeln der Art k mit solchen der Art i handelt, so soll also sein

$$\frac{D_{11}\overline{\xi_1'}}{D_{11}t} = \frac{D_{22}\overline{\xi_2'}}{D_{22}t} = 0,$$

14)
$$\frac{D_{12}\overline{\xi_2'}}{D_{12}t} = \mathfrak{b}_1\mu_1(u_1 - u_2),$$

$$\frac{D_{21}\overline{\xi_2'}}{D_{21}t} = \mathfrak{b}_1\mu_2(u_2 - u_1).$$

$\mathfrak{b}_1$ ist eine Grösse ganz derselben Art, wie die in Art. 39 mit $\mathfrak{b}$ bezeichnete. Hiernach ist die weitere Rechnung folgende. Wir wenden die Maxwell'sche Grundgleichung I_1) in Abschnitt 39 auf ein Gemisch zweier Gase 1 und 2 für eines derselben, 1, an. Indem wir von derselben die Continuitätsgleichung

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial t} = -\frac{\partial(\mu_1\overline{\xi_1'})}{\partial x} - \frac{\partial(\mu_1\overline{\eta_1'})}{\partial y} - \frac{\partial(\mu_1\overline{\zeta_1'})}{\partial z}$$

zum Abzug bringen und beachten, dass die durch $\frac{D}{Dt}$ angezeigte Aenderung in die beiden Theile

$$\frac{D_{11}}{D_{11}t} + \frac{D_{12}}{D_{12}t}$$

zerfällt, erhalten wir

$$\mu_1\left(X\frac{\partial\overline{Q}}{\partial\xi_1'} + Y\frac{\partial\overline{Q}}{\partial\eta_1'} + Z\frac{\partial\overline{Q}}{\partial\zeta_1'}\right) = \mu_1\frac{d_1\overline{Q}}{d_1t} - \mu_1\frac{D_{11}\overline{Q}}{D_{11}t}$$
$$- \mu_1\frac{D_{21}\overline{Q}}{D_{21}t} + \frac{\partial\mu_1\overline{(\xi_1'-u_1)Q}}{\partial x} + \frac{\partial\mu_1\overline{(\eta_1'-v_1)Q}}{\partial y} + \frac{\partial\mu_1\overline{(\zeta_1'-w_1)Q}}{\partial z}.$$

Setzt man hierin

$$Q = \xi_1' = \xi_1 + u_1,$$

so wird $\overline{Q} = u_1$, weil $\overline{\xi_1} = 0$ ist, $\frac{\partial\overline{Q}}{\partial\xi_1'} = 1$, und es kommt wegen der Gleichungen unter 14)

$$15) \quad \mu_1 X = \mu_1 \frac{d_1 u_1}{d_1 t} - b_1 \mu_1 \mu_2 (u_2 - u_1) + \frac{\partial \mu_1 \overline{(\xi_1' - u_1)^2}}{\partial x}$$
$$\frac{\partial \mu_1 \overline{(\xi_1' - u_1)(\eta_1' - v_1)}}{\partial y} + \frac{\partial \mu_1 \overline{(\xi_1' - u_1)(\zeta_1' - w_1)}}{\partial z}.$$

Die Mittelwerthe

$$\overline{(\xi_1' - u_1)(\eta_1' - v_1)} \text{ und } \overline{(\xi_1' - u_1)(\zeta_1' - w_1)}$$

dürfen wir wieder als sehr klein ansehen, setzen wir nach früherem analog

$$\mu_1 \overline{(\xi_1' - u_1)^2} = p_1,$$

so wird

$$16) \quad \mu_1 X = \mu_1 \frac{d_1 u_1}{d_1 t} - b_1 \mu_1 \mu_2 (u_2 - u_1) + \frac{\partial p_1}{\partial x}.$$

Die Grösse p_1 entspricht dem Partialdrucke. Die Gleichung bestimmt die Bewegung des Gases 1 in dem Gasgemische. Sehen wir von der Existenz äusserer Kräfte ab, so haben wir es mit freier Diffusion zweier Gase in einander zu thun, und es ist, wenn wir jetzt die Indices 1, 2 an den Differentialzeichen als unnöthig weglassen:

$$17_1) \quad 0 = \mu_1 \frac{d u_1}{d t} - b_1 \mu_1 \mu_2 (u_2 - u_1) + \frac{\partial p_1}{d x},$$

$$17_2) \quad 0 = \mu_2 \frac{d u_2}{d t} - b_1 \mu_2 \mu_1 (u_1 - u_2) + \frac{\partial p_2}{\partial x}.$$

Entsprechende Gleichungen gelten für die anderen Richtungen. Im Allgemeinen sind die Geschwindigkeiten bei allen freien Diffusionserscheinungen sehr klein, namentlich aber darf man von ihren Veränderungen ganz abstrahiren. Dann haben wir

$$p_1 = \mu_1 \overline{\xi_1^2}, \quad p_2 = \mu_2 \overline{\xi_2^2}$$

und

$$18_1) \quad \frac{\partial p_1}{\partial x} = b_1 \mu_1 \mu_2 (u_2 - u_1),$$

$$18_2) \quad \frac{\partial p_2}{\partial x} = b_1 \mu_1 \mu_2 (u_1 - u_2).$$

Diese Gleichungen besagen das Nämliche, wie die von v. Stephan in seiner Theorie der Diffusionserscheinungen gemachte Hypothese, dass nämlich der Diffusionsbewegung eines Gases in einem Gemische stets ein Widerstand entgegenwirkt, welcher der relativen Geschwindigkeit der durch einander diffundirenden Gase proportional ist. Von diesen Gleichungen gelangen wir zu den früher angegebenen Gleichungen für die Diffusionserscheinungen in folgender Weise: Neben denselben bestehen die Continuitätsbedingungen

$$19) \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial t} = - \frac{\partial (\mu_1 u_1)}{\partial x}, \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial t} = - \frac{\partial (\mu_2 u_2)}{\partial x}.$$

Ist nun, wie früher angenommen ist, die Temperatur überall in dem Gemische die nämliche, so muss $\frac{p_1}{\mu_1}$ und $\frac{p_2}{\mu_2}$ von x und t unabhängig sein, also bekommen wir, indem wir uns in den obigen Continuitätsgleichungen μ_1 durch $p_1 \frac{\mu_1}{p_1}$ und μ_2 durch $p_2 \frac{\mu_2}{p_2}$ ersetzt denken,

$$20) \qquad \frac{\partial p_1}{\partial t} = -\frac{\partial (p_1 u_1)}{\partial x}, \quad \frac{\partial p_2}{\partial t} = -\frac{\partial (p_2 u_2)}{\partial x}.$$

Addirt man diese Gleichungen, so resultirt

$$\frac{\partial (p_1 + p_2)}{\partial t} = -\frac{\partial (p_1 u_1 + p_2 u_2)}{\partial x},$$

$p_1 + p_2$ aber ist der Gesammtdruck und soll als solcher bei Diffusionserscheinungen auch nicht variiren, demnach muss sein

$$21) \qquad \frac{\partial (p_1 u_1 + p_2 u_2)}{\partial x} = 0.$$

Die Diffusion soll in einer beiderseitig geschlossenen Röhre vor sich gehen — wie das bei den Versuchen von Loschmidt der Fall gewesen ist, an den Enden ist alsdann jedenfalls $u_1 = u_2 = 0$; daraus und aus der Gleichung 21) folgt, dass überhaupt

$$22) \qquad p_1 u_1 + p_2 u_2 = 0$$

ist. Hiernach bekommen wir

$$u_2 - u_1 = -u_1 \frac{p}{p_2},$$

$$23) \qquad \frac{\partial p_1}{\partial x} = -b_1 \frac{\mu_1 \mu_2}{p_1 p_2} p p_1 u_1,$$

somit weil $\frac{\mu_1 \mu_2}{p_1 p_2}$ constant ist, zufolge der Gleichungen 20)

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{1}{b_1} \frac{p_1 p_2}{\mu_1 \mu_2} \frac{1}{p} \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} = \frac{1}{b_1} \frac{p_1 p_2}{\mu_1 \mu_2} \frac{1}{p} \frac{\partial^2 p_2}{\partial x^2}.$$

Diese Gleichungen fallen mit den unter 10) gegebenen zusammen, wenn der Diffusionscoëfficient D gleich gesetzt wird

$$24) \qquad D = \frac{1}{b_1} \frac{p_1 p_2}{\mu_1 \mu_2} \frac{1}{p}.$$

Diese aus Maxwell's Theorie folgende Gleichung stimmt mit der ursprünglich von v. Stephan angenommenen überein. Da

$$\frac{p_1}{\mu_1} \frac{p_2}{\mu_2} = R_1 R_2 \vartheta^2$$

ist, so besagt sie, dass der Diffusionscoëfficient 1) umgekehrt proportional dem Gesammtdrucke, 2) proportional dem Quadrate der Temperatur variirt. Das Erstere gab auch die kinetische Theorie, das zweite aber nicht, gerade das fordert aber die Erfahrung. Offenbar ist die Maxwell'sche Theorie sehr viel allgemeiner wie die kinetische, was ja überall zutrifft. Bedenken erregt nur die an sie gebundene besondere Hypothese über die Wirkungsweise der Molekeln.

Schliesslich ist noch hervorzuheben, dass nur die Maxwell'sche und die ihr ähnlichen Theorieen von einem Diffusionscoëfficienten im Allgemeinen zu sprechen zulassen, in der kinetischen Theorie giebt es eigentlich nur locale und momentane Diffusionscoëfficienten, denn dieser zufolge ist D von x wie von t abhängig, da es von n_1 und n_2 abhängt. Ob das ein Vorzug jener Theorieen ist, muss aber dahingestellt bleiben.

44. Wärmeleitung der Gase.

O. E. Meyer, dem ich in den folgenden Entwickelungen mit einigen Abweichungen zunächst folge, stellt die Parallelen auf: bei der Diffusion handelt es sich um Uebertragung von Substanz von Ort zu Ort, bei der Reibung um Uebertragung von Bewegung, bei der Wärmeleitung um Uebertragung von lebendiger Kraft. Letzteres entspricht den üblichen Anschauungen und ist auch von allen anderen Forschern angenommen. Man kann jedoch einstweilen nur die Uebertragung der fortschreitenden Bewegung der Molekeln berechnen, während die Uebertragung der Wärme überhaupt wahrscheinlich auch die der lebendigen Kraft der Atome einschliesst.

Wir haben hiernach ganz entsprechend der Gleichung für Q_1 in Art. 41 auf Seite 316 für die durch eine Flächeneinheit nach einer Richtung übertragene lebendige Kraft

$$\delta T = \frac{1}{2} m \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr n \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \nu e^{-\frac{\nu r}{\psi}} e^{-\varepsilon^2 \psi^2} \psi^4 \sin\vartheta \cos\vartheta.$$

m ist die Masse einer Molekel, n die in der Volumeneinheit enthaltene Zahl von Molekeln. Da Wärmebewegung stattfindet, wenn Temperaturdifferenzen zwischen verschiedenen Stellen vorhanden sind, und mit solchen Temperaturdifferenzen Dichtedifferenzen verbunden sein müssen, werden n und ν und nicht minder ε an verschiedenen Stellen verschieden, also Functionen der Coordinaten sein. Betrachten wir die Bewegung nur nach einer Richtung hin, nach der zur x-Axe parallelen, so haben wir, wie früher in ähnlichen Fällen, n zu ersetzen durch

$$n \pm \frac{dn}{dx} r \cos\vartheta$$

und ε durch

$$\varepsilon \pm \frac{d\varepsilon}{dx} r \cos\vartheta.$$

Das ν behalten wir mit O. E. Meyer noch als unveränderlich bei, indem wir hierfür später einen Mittelwerth einsetzen. Nun ist bis auf unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung $n\varepsilon^3$ zu ersetzen durch

$$\varepsilon^3 n \pm \left(\varepsilon^3 \frac{dn}{dx} + 3\varepsilon^2 n \frac{d\varepsilon}{dx}\right) r\cos\vartheta$$

und $e^{-\varepsilon^2\psi^2}$ durch

$$e^{-\varepsilon^2\psi^2}\left(1 + 2\varepsilon\psi^2 \frac{d\varepsilon}{dx} r\cos\vartheta\right).$$

Also wird

$$\delta T = \frac{1}{2} mn\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\, \nu\, e^{-\frac{\nu r}{\psi}} e^{-\varepsilon^2\psi^2} \psi^4 F \cos\vartheta \sin\vartheta,$$

woselbst

$$F = 1 \pm \left[\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} + \left(\frac{3}{\varepsilon} - 2\varepsilon\psi^2\right)\frac{d\varepsilon}{dx}\right] r\cos\vartheta$$

ist. Das + oder — Zeichen ist in F zu wählen, je nachdem der Wärmetransport nach Richtung der abnehmenden oder zunehmenden x stattfindet. Die Integration nach ω giebt 2π, die nach ϑ im ersten Theile von F giebt $\frac{1}{2}$, im zweiten Theile $\frac{1}{3}$, die nach r giebt im ersten Theile den Factor $\frac{\psi}{\nu}$, im zweiten Theile den $\frac{\psi^2}{\nu^2}$. Nach alledem wird

$$\delta T = \frac{\pi}{2} mn \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty \psi^5 e^{-\varepsilon^2\psi^2} d\psi \pm \frac{2\pi}{3}\frac{mn}{2}\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty \frac{\psi^6}{\nu} e^{-\varepsilon^2\psi^2} \left[\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} + \left(\frac{3}{\varepsilon} - 2\varepsilon\psi^2\right)\frac{d\varepsilon}{dx}\right] d\psi.$$

Das erste Integral ist gleich $\frac{2!}{2\varepsilon^6}$, so dass

$$\delta T = \frac{mn}{2\sqrt{\pi}}\frac{1}{\varepsilon^3} \pm \frac{2}{3}\frac{mn}{2\sqrt{\pi}}\varepsilon^3 \int_0^\infty \frac{\psi^6}{\nu} e^{-\varepsilon^2\psi^2} \left[\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} + \left(\frac{3}{\varepsilon} - 2\varepsilon\psi^2\right)\frac{d\varepsilon}{dx}\right] d\psi$$

wird.

Nun hat Clausius den Grundsatz aufgestellt, dass die Wärmeübertragung an sich nicht durch Massenübertragung stattfinden soll, sondern lediglich eine Uebertragung lebendiger Kraft zu bedeuten hat. Man sieht die Richtigkeit dieses Grundsatzes am leichtesten bei stationären Wärmebewegungen ein, denn dann findet zwar eine Wärme-

übertragung statt, aber die Dichte bleibt an jeder Stelle stets die nämliche. Für die Uebertragung an Masse nach einer Richtung haben wir aber gemäss einer der Gleichungen im voraufgehenden Abschnitte

$$(n)_{\mp} = -\int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \left(n \pm \frac{dn}{dx} r\cos\vartheta\right) \psi^2$$

$$e^{-\frac{\nu r}{\psi}} e^{-\varepsilon^2\psi^2} \sin\vartheta\cos\vartheta.$$

Hierin haben wir nunmehr noch ε zu ersetzen durch

$$\varepsilon \pm \frac{d\varepsilon}{dx} r\cos\vartheta,$$

wonach wir bekommen

$$(n)_{\mp} = -n\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\, \psi^2 \nu\, e^{-\varepsilon^2\psi^2} e^{-\frac{\nu r}{\psi}} \cos\vartheta \sin\vartheta F.$$

Nach Clausius soll nun $(n)_+ - (n)_-$ Null sein, das heisst

$$0 = \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\, \nu e^{-\varepsilon^2\psi^2} e^{-\frac{\nu r}{\psi}}$$

$$\left[\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} + \left(\frac{3}{\varepsilon} - 2\varepsilon\psi^2\right)\frac{d\varepsilon}{dx} r\cos\vartheta\right] \psi^2 \cos^2\vartheta \sin\vartheta,$$

woraus nach Ausführung der Integrationen in der oben schon angegebenen Weise folgt

$$0 = \int_0^\infty d\psi \frac{\psi^4}{\nu} e^{-\varepsilon^2\psi^2} \left[\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} + \left(\frac{3}{\varepsilon} - 2\varepsilon\psi^2\right)\frac{d\varepsilon}{dx}\right].$$

Das ist eine Bedingungsgleichung zwischen $\frac{dn}{dx}$ und $\frac{d\varepsilon}{dx}$; ihre explicite Darstellung hängt von der Ausführung der Integration nach ψ ab, diese wieder ist bestimmt durch die Annahme über ν. Für dieses ν ist eine genaue Formel nicht angebbar, die am meisten in Betracht kommende ist die unter 11) in Art. 27 enthaltene. Mit dieser Formel ist das obige Integral durch Quadraturen von W. Conrau gerechnet. O. E. Meyer giebt hiernach als Beziehung zwischen $\frac{dn}{dx}$ und $\frac{d\varepsilon}{dx}$ die Gleichung

1) $$\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} = \frac{1{,}42132}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dx}.$$

Hiernach finden wir

$$\delta T = \frac{m n}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{\varepsilon^2} \pm \frac{4}{3} \frac{m n}{2\sqrt{\pi}} \varepsilon^2 \int_0^\infty \frac{\psi^6}{\nu} e^{-\varepsilon^2 \psi^2} (2{,}21066 - \varepsilon^2 \psi^2)\, d\psi \frac{d\varepsilon}{dx}.$$

Für die Differenz der Uebertragung von lebendiger Kraft, also für die resultirende Wärmeströmung ΔT in Richtung wachsender x folgt hieraus

$$\Delta T = -\frac{8}{3} \frac{m n}{2\sqrt{\pi}} \varepsilon^2 \frac{d\varepsilon}{dx} \int_0^\infty \frac{\psi^6}{\nu} e^{-\varepsilon^2 \psi^2} (2{,}21066 - \varepsilon^2 \psi^2)\, d\psi.$$

Wir haben nun

$$\varepsilon^2 = \frac{3}{2} \frac{1}{\overline{\psi^2}} = \frac{3}{2} \frac{1}{3 \frac{p}{\mu}} = \frac{1}{2 R \vartheta},$$

somit

$$\frac{d\varepsilon^2}{dx} = -\frac{1}{2 R \vartheta^2} \frac{d\vartheta}{dx} = -\frac{\varepsilon^2}{\vartheta} \frac{d\vartheta}{dx}.$$

Andererseits haben wir ferner, wenigstens für einatomige Gase,

$$\vartheta = \frac{\overline{\psi^2}}{2 c_v} = \frac{3}{4 \varepsilon^2 c_v},$$

wodurch

$$\frac{d\varepsilon^2}{dx} = -\frac{4 c_v \varepsilon^4}{3} \frac{d\vartheta}{dx}$$

wird, und man

$$\Delta T = \frac{8}{9} \frac{m n}{\sqrt{\pi}} c_v \varepsilon^5 \frac{d\vartheta}{dx} \int_0^\infty \frac{\psi^6}{\nu} e^{-\varepsilon^2 \psi^2} (2{,}21066 - \varepsilon^2 \psi^2)\, d\psi$$

erhält. Nun ergiebt aber die Theorie der Wärmebewegung von Fourier

$$\Delta T = -\bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial x},$$

woselbst $\bar{k}$ den Coëfficienten der Wärmeleitung bedeutet, somit bekommen wir für diesen Coëfficienten die Gleichung

$$\bar{k} = \frac{8}{9} \frac{m n}{\sqrt{\pi}} c_v \varepsilon^5 \int_0^\infty \frac{\psi^6}{\nu} (\varepsilon^2 \psi^2 - 2{,}21066)\, e^{-\varepsilon^2 \psi^2} d\psi.$$

Darin ist zufolge 11) in Abschnitt 27

$$\nu = \frac{n \pi \sigma^2}{2} \left(\bar{\psi} e^{-\varepsilon^2 \psi^2} + \frac{4 \psi^2 + \frac{\pi}{2} \bar{\psi}^2}{\sqrt{\pi}\, \psi} \int_0^{\varepsilon \psi} e^{-x^2} dx \right).$$

Führen wir also $\varphi = \varepsilon \psi$ als Variabele ein, so ist

$$\nu = \frac{n\pi\sigma^2}{2}\left(\bar{\psi}\, e^{-\varphi^2} + \frac{4\varphi^2 + \frac{\pi}{2}\varepsilon^2\bar{\psi}^2}{\varepsilon\sqrt{\pi}\,\varphi}\int_0^{\varphi} e^{-x^2}\,dx\right),$$

also wegen $\varepsilon^{-1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\bar{\psi}$

$$\nu = \frac{n\pi\sigma^2}{2}\bar{\psi}\left(e^{-\varphi^2} + \frac{2\varphi^2 + 1}{\varphi}\int_0^{\varphi} e^{-x^2}\,dx\right).$$

Den Klammerausdruck, der nur eine Zahl sein kann, nennen wir ν', so wird

$$2_1)\quad \bar{k} = \frac{8}{9}\frac{n}{\sqrt{\pi}}\, c_v\, \varepsilon^5 \frac{2m}{n\pi\sigma^2\bar{\psi}}\frac{1}{\varepsilon^7}\int_0^{\infty}\frac{\varphi^6}{\nu'}(\varphi^2 - 2{,}21066)\, e^{-\varphi^2}\, d\varphi.$$

Das Integral, welches ebenfalls nur eine Zahl bedeuten kann, nennen wir ε' und haben

$$\bar{k} = \frac{16\, c_v\, \varepsilon' m}{9\pi\sqrt{\pi}\,\sigma^2\bar{\psi}\,\varepsilon^2} = \frac{4}{9}\,\varepsilon'\, c_v\,\frac{\bar{\psi} m}{\sqrt{\pi}\,\sigma^2}.$$

Vergleichen wir dieses mit dem Werthe für ϱ in 10) Art. 41, so folgt

$$\bar{k} = \frac{4\sqrt{2\pi}\varepsilon'}{9\varepsilon}\, c_v\, \varrho,$$

das heisst der Leitungscoëfficient ist proportional der specifischen Wärme bei constantem Volumen und dem Reibungscoëfficienten. Für die Zahl $\frac{4\sqrt{2\pi}\varepsilon'}{9\varepsilon}$ giebt O. E. Meyer nach Rechnungen von W. Conrau und Honigbauer 1,6027, so dass

$$2_2)\qquad \bar{k} = 1{,}6027\, c_v\, \varrho$$

wird. Clausius hatte gefunden

$$2_3)\qquad \bar{k} = \frac{5}{4}\, c_v\, \varrho,$$

Maxwell

$$2_4)\qquad \bar{k} = \frac{5}{3}\, c_v\, \varrho.$$

Die obige Formel liegt zwischen beiden, jedoch näher der Maxwell'schen.

Man kann diese elegante Ableitung von O. E. Meyer ein wenig verschärfen, indem man auch der Veränderlichkeit von ν mit x Rechnung trägt. Da ν proportional n ist, darf diese Veränderlichkeit eigentlich nicht vernachlässigt werden, wenn derjenigen für n Rechnung getragen wird. Ausserdem ist ν abhängig von $\bar{\psi}$, also von ε. Als Function von n und ε ist nun dem Obigen zufolge

$$\nu = \frac{n}{\varepsilon}\sqrt{\pi}\,\sigma^2\left(e^{-\varphi^2} + \frac{2\varphi^2+1}{\varphi}\int_0^{\varphi} e^{-x^2}\,dx\right).$$

Bezeichnen wir den von n und ε unabhängigen, überhaupt constanten Factor von $\frac{n}{\varepsilon}$ mit ν'', so ist also

$$\nu = \sqrt{\pi}\,\frac{n}{\varepsilon}\,\nu'', \quad \nu'' = \sigma^2\left(e^{-\varphi^2} + \frac{2\varphi^2+1}{\varphi}\int_0^{\varphi} e^{-x^2}\,dx\right)$$

und es wird daher zunächst gleich die erste Gleichung für ΔT

$$\Delta T = \frac{m}{2}\int_0^{\infty} d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{\infty} dr\,\nu''\,n^2\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^2 e^{-\frac{n\sqrt{\pi}}{\varepsilon}\frac{r}{\psi}\nu''} e^{-\varepsilon^2\psi^2}\,\psi^4 \cos\vartheta \sin\vartheta.$$

Indem wir nunmehr wie früher n durch

$$n \pm \frac{dn}{dx}\,r\cos\vartheta$$

und ε durch

$$\varepsilon \pm \frac{d\varepsilon}{dx}\,r\cos\vartheta$$

ersetzen, ist für $n^2\varepsilon^2$ zu nehmen

$$n^2\varepsilon^2 \pm 2n\varepsilon\left(n\frac{d\varepsilon}{dx} + \varepsilon\frac{dn}{dx}\right)r\cos\vartheta,$$

ferner für $\frac{n}{\varepsilon}$

$$\frac{n}{\varepsilon}\left(1 \pm \frac{1}{n}\frac{dn}{dx}\,r\cos\vartheta\right)\left(1 \mp \frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dx}\,r\cos\vartheta\right) = \frac{n}{\varepsilon} \pm \left(\frac{1}{\varepsilon}\frac{dn}{dx} - \frac{n}{\varepsilon^2}\frac{d\varepsilon}{dx}\right)r\cos\vartheta,$$

so dass

$$e^{-\frac{n}{\varepsilon}\sqrt{\pi}\frac{r}{\psi}\nu''}$$

hiernach zu ersetzen wäre durch

$$e^{-\frac{\nu r}{\psi}}\left[1 \mp \sqrt{\pi}\left(\frac{1}{\varepsilon}\frac{dn}{dx} - \frac{n}{\varepsilon^2}\frac{d\varepsilon}{dx}\right)\nu''\frac{r^2\cos\vartheta}{\psi}\right].$$

Die letzte Grösse können wir schreiben

$$e^{-\frac{\nu r}{\psi}}\left[1 \mp \nu\left(\frac{1}{n}\frac{dn}{dx} - \frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dx}\right)\frac{r^2\cos\vartheta}{\psi}\right].$$

ν ist zwar sehr gross, dafür ist dann ψ relativ klein, ausserdem haben wir überall Glieder, die r^2 zum Factor haben, fortgelassen, also hätten wir $e^{-\frac{\nu r}{\psi}}$ beizubehalten. Dagegen haben wir an Stelle von $e^{-\varepsilon^2\psi^2}$ wie früher zu setzen

$$e^{-\varepsilon^2\psi^2}\left(1 - 2\,\varepsilon\,\psi^2\,\frac{d\,\varepsilon}{d\,x}\right).$$

Nunmehr wird

$$\Delta T = \frac{m}{2}\,n\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\,\nu\,\psi^4\,e^{-\frac{\nu r}{\psi}}\; e^{-\varepsilon^2\psi^2} F' \cos\vartheta \sin\vartheta,$$

woselbst

$$F' = 1 \pm 2\left[\frac{1}{n}\frac{d\,n}{d\,x} + \left(\frac{1}{\varepsilon} - \varepsilon\,\psi^2\right)\frac{d\,\varepsilon}{d\,x}\right] r\cos\vartheta$$

ist. In ähnlicher Weise geht die Bedingungsgleichung über in

$$0 = \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\,\nu\,\psi^2\,e^{-\frac{\nu r}{\psi}}\; e^{-\varepsilon^2\psi^2}$$
$$\left[\frac{1}{n}\frac{d\,n}{d\,x} + \left(\frac{1}{\varepsilon} - \varepsilon\,\psi^2\right)\frac{d\,\varepsilon}{d\,x}\right] r \sin\vartheta \cos^2\vartheta.$$

Hieraus würde sich ergeben

3) $$\frac{1}{n}\frac{d\,n}{d\,x} = \frac{1{,}21066}{\varepsilon}\frac{d\,\varepsilon}{d\,x},$$

was von der früher angegebenen Gleichung abweicht. Für ΔT hätten wir

$$\Delta T = \frac{m}{2}\,n\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int_0^\infty d\psi \int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^\infty dr\,\nu\,\psi^4\,e^{-\frac{\nu r}{\psi}}\; e^{-\varepsilon^2\psi^2}$$
$$\left[1 \pm 2\left(\frac{2{,}21066 - \varepsilon^2\psi^2}{\varepsilon}\right)\frac{d\,\varepsilon}{d\,x}\,r\cos\vartheta\right] \cos\vartheta \sin\vartheta.$$

Das ist aber die nämliche Gleichung, wie wir sie früher erhalten hatten. Es ändert sich also durch diese etwas strengere Rechnung zwar die Beziehung zwischen $\frac{1}{n}\frac{d\,n}{d\,x}$ und $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\,\varepsilon}{d\,x}$, nicht aber die Formel für den Leitungscoëfficienten. Uebrigens ist es nicht schwer, auch die quadratischen Glieder zu berücksichtigen.

Wir ziehen nun aus den Formeln für $\bar{k}$ einige Schlüsse. Allgemein ist

4) $$\bar{k} = \alpha\,c_v\,\varrho,$$

wo α eine Zahl bedeutet. Nach Fourier haben wir nun als Gleichung für die Wärmebewegung in Gasen

$$\mu c_v \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial y}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(\bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial z}\right)}{\partial z}.$$

Da wir $\bar{k}$ als von den Coordinaten unabhängig betrachten, wäre hiernach die Gleichung auch, indem $\bar{\lambda} = \frac{\mu c_v}{\bar{k}}$ gesetzt wird

$$\bar{\lambda}\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}.$$

Darin nun ist

5) $$\bar{\lambda} = \frac{\mu}{\alpha \varrho}.$$

$\bar{\lambda}$ wäre also proportional der Dichte und umgekehrt proportional dem Reibungscoëfficienten. Ersetzen wir noch ϱ durch seinen Werth

$$\frac{z m \bar{\psi}}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2},$$

so geht $\bar{\lambda}$ über in

5_2) $$\bar{\lambda} = \frac{\pi\sqrt{2}}{\alpha z}\frac{\mu}{m}\frac{\sigma^2}{\bar{\psi}}.$$

$\frac{\mu}{m}$ ist aber als Molekulardichte nach dem Avogadro'schen Gesetze für alle Gase gleich, also hätten wir

5_3) $$\bar{\lambda} = \beta\frac{\sigma^2}{\bar{\psi}},$$

wo β eine für alle Gase gleiche Constante ist.

Die Wärmebewegung der Gase ist hiernach ausser von den räumlichen und zeitlichen Verhältnissen bestimmt durch den Querschnitt einer Wirkungssphäre und die molekulare Geschwindigkeit. Da letztere proportional ist der Quadratwurzel aus der Temperatur und erstere, wie die Erfahrung über Reibung lehrt, bei gewöhnlichen Versuchen nahezu umgekehrt proportional dieser Quadratwurzel ist, so würde $\bar{\lambda}$ nahezu umgekehrt proportional der Temperatur sein, im Uebrigen aber nur noch vom Molekulargewicht und der Wirkungssphäre in irgend einem Zustande abhängen. Namentlich wäre $\bar{\lambda}$ unabhängig von Druck und Dichte des Gases. Nach der hier dargelegten Theorie des Reibungscoëfficienten finden solche einfache Beziehungen nicht statt, ebensowenig nach der Erfahrung.

Eines findet unter allen Umständen statt. Der Coëfficient der Wärmeleitung variirt mit Druck, Dichte und Temperatur genau so wie

das Product aus specifischer Wärme bei constantem Volumen und dem Reibungscoëfficienten. Die specifische Wärme bei constantem Volumen kann bei idealen Gasen höchstens von der Temperatur abhängen. Da ferner der Erfahrung nach und auch nach allen Theorieen der Reibungscoëfficient, extreme Verhältnisse ausgeschlossen, auch nur von der Temperatur abhängt, so muss also der Wärmeleitungscoëfficient von Druck und Dichte unabhängig sein und darf nur von der Temperatur abhängen.

Das hat die Erfahrung bis zu einem gewissen Grade bestätigt. v. Stefan, Kundt und Warburg und Winkelmann haben experimentell dargethan, dass in der That die Wärmeleitung von Druck und Dichte als unabhängig angesehen werden darf. So ist nach Stefan $\bar{k}$ für 750 mm Druck 0,0000555 und für 428 mm Druck fast genau so gross, nämlich 0,0000552, und aus den Angaben Winkelmann's kann man schliessen, dass auch bei Drucken, die bis 1 mm Hg herabgehen, $\bar{k}$ noch fast so gross ist wie bei 750 mm. Indessen ist hier in Folge der Schwierigkeit der Experimente der Nachweis lange nicht so strict, wie bei dem Reibungscoëfficienten. Was die Abhängigkeit von der Temperatur anbetrifft, so liegen hierfür recht vollständige Beobachtungen von Winkelmann vor. Es ergiebt sich aus diesen Beobachtungen, dass die Wärmeleitung, wie die Theorie verlangt, jedenfalls mit wachsender Temperatur zunimmt. Winkelmann hat die Veränderlichkeit durch eine lineare Function nach der Temperatur ausgeglichen. Setzt man

$$\bar{k} = k_0 (1 + \beta t),$$

wo t die Temperatur in Graden der Celsiusscala ist, so findet Winkelmann

	$\beta =$
für Luft	0,00277
„ Wasserstoff.	0,00277
„ Stickoxydul	0,00415
„ Wasserdampf	0,00439
„ Kohlensäure	0,00497
„ Schwefelkohlenstoff . . .	0,00572
„ Ammoniak	0,00513
„ Aethylen	0,00575
„ Alkohol	0,00615
„ Aether	0,00701.

Die Zahlen sind nach wachsender Atomzahl geordnet und nehmen ständig zu, ganz, wie das bei dem Reibungscoëfficienten der Fall ist. Zuerst sind sie kleiner als 0,003665, der Ausdehnungscoëfficient der Gase, woraus folgt, dass der Leitungscoëfficient sich weniger ändert, als der ersten Potenz der absoluten Temperatur entsprechen würde. Später sind die Zahlen grösser (zum Theil sehr erheblich grösser) als 0,003665,

der Leitungscoëfficient würde dann stärker variiren, als der ersten Potenz der Temperatur entspricht. Da er dann auch, wie aus einer Vergleichung mit den S. 329 gegebenen Formeln von v. Obermeyer folgt, stärker variiren würde wie der Reibungscoëfficient, muss ein Theil der Veränderlichkeit an der Veränderlichkeit der specifischen Wärme mit der Temperatur liegen. In der That wächst diese Wärme auch mit wachsender Temperatur an, und zwar um so stärker, je mehratomig das Gas ist. So ist nach Wüllner

	c_v bei 0°:	c_v bei 100°:
bei Luft	0,16902	0,16930
„ Kohlenoxyd	0,17289	0,17395
„ Kohlensäure	0,14886	0,16730
„ Stickoxydul	0,15130	0,17384
„ Aethylen	0,27007	0,35336.

Die letztgenannten Zahlen in Verbindung mit den früher angegebenen für den Reibungscoëfficienten gewähren auch die Möglichkeit, die Formeln für den Leitungscoëfficienten selbst zu prüfen. Wüllner[1]) findet gemäss der von O. E. Meyer nach seiner jetzigen unter 2_1) gegebenen Formel vorgenommenen Umrechnung

	$\bar{k}_0$		$\bar{k}_{100}$	
	beobachtet:	berechnet:	beobachtet:	berechnet:
für Luft	0,0000513	0,0000455	0,0000653	0,0000579
„ Kohlenoxyd. .	499	450	—	571
„ Kohlensäure .	305	330	466	498
„ Stickoxydul. .	350	328	506	506
„ Aethylen. . .	395	399	636	707.

Die Uebereinstimmung ist zum Theil eine ausgezeichnete.

Da $m c_v$ eine für alle idealen Gase fast gleiche Grösse ist, so muss, zufolge der Formel 4)

$$\bar{k} = (\alpha m c_v) \frac{\varrho}{m}$$

sein, woselbst α eine Zahl bedeutet. Der Leitungscoëfficient soll also fast so variiren wie $\frac{\varrho}{m}$. Wäre nun, wie es die übliche Theorie für den Reibungscoëfficienten verlangt, ϱ proportional dem Molekulargewicht, so würde hieraus folgen, dass der Leitungscoëfficient vom Molekulargewicht überhaupt fast unabhängig ist. Das ist nun zweifellos nicht der Fall. Nach den Beobachtungen von Winkelmann haben wir z. B. für zweiatomige Gase[2]):

---

[1]) Wiedem. Ann. 1878, Bd. 4, S. 321.

[2]) Rühlmann, Mechanische Wärmetheorie, Bd. 1, S. 207.

Gas:	Molekulargewicht:	Leitungscoëfficient bei 0^0:
Wasserstoff	2	0,0003324
Kohlenoxyd	27,8	0,0000512
Stickstoff	27,9	0,0000524
Stickoxyd	29,8	0,0000460
Sauerstoff	31,8	0,0000563.

Man sieht sofort, wie $\bar{k}$ mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt. Dieses Verhalten widerspricht der üblichen Reibungsformel. Nach der hier abgeleiteten müsste $\bar{k}$ mit m sich so verändern, wie die Function

$$e^{\alpha+\beta m}\, m^{\frac{5(1-k)}{6k}}.$$

Da $k \geqq 1$ ist und α und β beide negativ sind, besagt die Formel, dass $\bar{k}$ mit wachsendem Molekulargewicht ständig abnimmt. Das bestätigen die obigen Zahlen zunächst jedenfalls. Die Formel giebt aber kein Minimum an; ob auch dieses von den Beobachtungen bestätigt wird, scheint zweifelhaft, da für Sauerstoff der Leitungscoëfficient wieder grösser angegeben ist wie für die voraufgehenden Gase. Leider gestattet das vorliegende Material nicht, in eine genauere Prüfung einzugehen, die Zahlen sind gar zu unsicher.

Achtes Capitel.

Die wirklichen Gase.

45. Abweichungen vom idealen Zustande.

Die Eigenschaften der wirklichen Gase, wie die Natur sie uns bietet, kommen denen der idealen Gase in vieler Hinsicht sehr nahe. Manche dieser Gase schliessen sich in ihrem Verhalten den idealen Gasen so sehr an, dass man sie ohne weiteres wie solche ideale Gase behandeln darf, ohne selbst gegen strengere Anforderungen allzu sehr zu verstossen. Bei anderen Gasen wieder treten die Abweichungen gegen die idealen Gase scharf hervor und nöthigen bei genaueren Forschungen, von anderen Gesetzen Gebrauch zu machen. Vieles indessen hängt von dem Zustande, in welchem das Gas sich befindet, ab und von den Aenderungen, die es durchmachen soll. Zu einem allgemeinen Ausspruche in dieser Hinsicht kann man auf Grund der Thatsache gelangen, dass alle Gase unter gewissen Verhältnissen, die wir bald kennen lernen werden, sich verflüssigen lassen. Je weiter ein Gas von dem Zustande entfernt ist, in welchem es in eine Flüssigkeit übergeführt wird, desto mehr entspricht es in seinem Verhaltem dem der idealen Gase, je näher es diesem Zustande ist, desto weniger ist das der Fall. Aber anscheinend müssen wir auch das zweite Extrem noch berücksichtigen, das zu starker Verdünnung. Auch wenn Gase zu stark verdünnt sind, scheinen sie von den idealen Gasen abzuweichen. Kurz, es giebt für jedes Gas eine gewisse Reihe von sich an einander reihenden Zuständen, innerhalb deren es sich dem Verhalten idealer Gase mehr oder weniger anschliesst; zu beiden Seiten dieses Intervalls weicht es von diesem Verhalten ab, und zwar im Allgemeinen um so stärker, je weiter es von diesen Zuständen entfernt ist. Mehr als diese allgemeine Regel lässt sich im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nicht angeben. Im Grossen und Ganzen ist es aber bemerkenswerth, wie umfassend doch für die meisten Gase das bezeichnete Intervall ist und wie allmälig nur die Abweichungen von den Eigenschaften der idealen

Gase anwachsen. Es hätte sich nicht rechtfertigen lassen, der Behandlung der idealen Gase den breiteren Raum zu gewähren, wie es hier geschehen ist und allgemein geschieht, wenn dieses nicht der Fall wäre. In der That aber darf man alle im Vorstehenden gegebenen Regeln in allen Zuständen, in denen man Gase überhaupt noch als solche bezeichnen kann, ohne Furcht, sich allzu merkbar von den Thatsachen zu entfernen, anwenden. Viele dieser Regeln weiss man nicht einmal für die wirklichen Gase umzugestalten, und eigentlich ist überhaupt die Theorie der wirklichen Gase eine Wissenschaft von heute, die auch noch nicht tief in das Wesen der Sache eindringt.

Zwei Hauptmerkmale waren es, welche wir den idealen Gasen zugeschrieben haben, die Proportionalität des Productes von Druck und Volumen mit der absoluten Temperatur, und die der inneren (potentiellen und actuellen) Energie gleichfalls mit dieser absoluten Temperatur.

Abweichungen der wirklichen Gase von dem ersten dieser beiden Merkmale sind am frühesten bekannt geworden. Diese treten auch am augenfälligsten zu Tage. Man fand sehr bald, dass bei einigen Gasen, wie bei der Kohlensäure, die Regel $pv = R\vartheta$ unter Umständen gänzlich versagte, wenn der Druck, unter dem das Gas sich befand, eine gewisse Grenze überschritt, da beispielsweise ein Gas sich auch ohne Druckvermehrung weiter und weiter comprimiren liess. Die Zustandsgleichung idealer Gase verlor dann ihre Anwendbarkeit, und da die Uebergänge nur allmälig geschehen, so war das erste Bestreben darauf gerichtet, an Stelle des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetzes eine andere Gleichung als Zustandsgleichung für die wirklichen Gase aufzustellen. Unzählbar fast sind die Versuche, die, theils von theoretischen, theils von praktischen Gesichtspunkten ausgehend, in dieser Hinsicht gemacht worden sind. Die wesentlichsten Fortschritte verdankt man theoretischen Speculationen. Wie unsicher auch die Ergebnisse solcher Speculationen sein mögen, weil die Grundlagen unsicher sind, man gelangt doch von ihnen aus weiter und weiter und kann die Gesetze mehr und mehr vervollkommnen, ohne in uferlose Formeln hineinzugerathen, deren Bedeutung man nicht einmal anzugeben vermag[1]). Gegenwärtig verfügt man bereits über Ergebnisse solcher Speculationen, die den Erfahrungen nach manchen Richtungen hin ganz gut entsprechen und manches haben voraussehen lassen, was der Wahrnehmung bis dahin entgangen war. Rankine, E. Dühring,

[1]) Es führt zu rein gar nichts, wenn man die Ergebnisse der Theorieen ohne weiteres, ich meine ohne Besseres an deren Stelle zu setzen, einfach bei Seite schiebt. Dass diese Ergebnisse noch nicht befriedigen können, wer zweifelt daran? Aber rein empirische Formeln, so hoch ihr praktischer Nutzen ist, haben an sich gar keinen Werth, namentlich nicht, wenn man mit ihnen irgend welche mathematische Operationen (z. B. selbst nur Differentiationen) vornehmen muss.

v. d. Waals, Clausius und Andere haben Formeln angegeben, welche das Verhalten der wirklichen Gase darzustellen gestatten; keine dieser Formeln erschöpft die Thatsachen vollständig; eine Vorstellung von diesem Verhalten zu gewähren, sind aber einige von diesen Formeln gar wohl geeignet. Zu quantitativ genügenden Darlegungen zu gelangen, scheint wegen der grossen Zahl von Naturerscheinungen und wegen des Zusammenhanges zwischen allen Naturerscheinungen kaum möglich. Man muss sich begnügen, die Annäherung an die wahren Verhältnisse weiter und weiter zu treiben; und schliesslich ist ein qualitatives Ergebniss gleichfalls ein Ergebniss, und ein sehr wichtiges, da es uns zu bildlichen Vorstellungen über die Verhältnisse in der Natur verhilft. Gerade qualitativ aber genügen schon mehrere der bekannt gewordenen Zustandsgleichungen. Die hier in Abschnitt 15 dargelegte Theorie sollte eine Verallgemeinerung und Verschärfung der Speculationen der genannten Forscher bieten.

Uebler steht es um Anpassung des zweiten Merkmales für die idealen Gase auf die wirklichen Gase. Für die innere Energie der Gase einen Ausdruck zu gewinnen, ist von v. d. Waals und dem Verfasser zuerst versucht, wenigstens sind andere Versuche nicht bekannt, und doch ist jede Theorie unvollständig, wenn sie nicht auch diese innere Energie umfasst. Um einen Ueberblick über das Verhalten der Gase gleich hier zu gewähren, will ich einige der hierüber gewonnenen Versuchsergebnisse mittheilen.

Ueber die Eigenschaften der Gase bei niederen Drucken gehen die Angaben der Physiker weit aus einander. Nach Mendelejeff und Kiripitscheff soll das Product pv auch bei gleichbleibender Temperatur mit abnehmendem Drucke stetig abnehmen[1]), so dass, wenn es beispielsweise bei 646 mm gleich 1 angesetzt wird, es beträgt

bei	51,6	16,4	14,55 mm Hg
	0,9931	0,9711	0,9655

Amagat dagegen findet, dass wenigstens Luft bei niedrigen Drucken fast genau dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze folgt. Andere Beobachter wieder kommen zu anderen Ergebnissen. Kurz, wir wissen nichts Sicheres, wahrscheinlich entspricht es dem Verhalten idealer Gase nicht.

Sehr viel besser sind wir über dieses Verhalten bei höheren und hohen Drucken unterrichtet. Hierüber hat sich allmälig ein massenhaftes Material angesammelt, von dem man nur bedauern kann, dass es meist einer ernsten Bearbeitung unzugänglich ist, weil die Forscher, und zumal die neueren Beobachter, mit wenigen Ausnahmen, nicht die Originalzahlen veröffentlicht haben, sondern interpolirte und ausgeglichene Werthe, über deren Genauigkeit man im Dunkeln bleibt. Folgende Hauptergebnisse sind demnach zu verzeichnen:

[1]) Wüllner, l. c. I, S. 534.

1. Das Product pv ist bei keinem Gase bei constanter Temperatur constant und es ändert sich mit wachsendem Drucke auch nicht ständig in gleichem Sinne. Gehen wir vom gewöhnlichen Atmosphärendrucke aus, so nimmt dieses Product, abgesehen von Wasserstoff (das Verhalten von Argon und Helium und der hoch siedenden Dämpfe kennt man noch nicht) erst stetig ab, um später stetig wieder anzuwachsen. Die Compressibilität wächst also erst an und nimmt dann ab. Die Aenderungen sowohl wie die Umkehrstellen sind abhängig von der Natur des Gases und ausserdem von seiner Temperatur. Das erstere, die Abhängigkeit von der Natur des Gases, erkennt man leicht an den folgenden Angaben von Amagat für Kohlenoxyd und Aethylen.

p	pv		p	pv	
m Hg	Kohlenoxyd	Aethylen	m Hg	Kohlenoxyd	Aethylen
24,1	27 147	21 473	101,5	27 420	12 210
34,9	27 102	18 352	133,9	28 092	15 116
45,2	27 007	12 263	177,6	29 217	18 962
55,5	27 025	9 772	214,5	30 467	22 115
64,0	27 060	9 370	250,2	31 722	25 065
72,2	27 071	9 703	303,0	—	29 333
84,2	27 158	10 675	304,0	33 919	—

In beiden Reihen sieht man das Product pv erst fallen, dann wieder ansteigen. Aber wie verschieden sind die Zahlenreihen! Dem langsamen Fallen und langsamen Ansteigen bei Kohlenoxyd steht das rapide Stürzen und in die Höhe gehen bei dem Aethylen gegenüber. Der Wendepunkt findet sich bei Kohlenoxyd etwa in der Nähe des Druckes 45 m Hg, bei Aethylen gegen 20 m Hg höher. In der Nähe vom Druck 200 m Hg ist Aethylen, in der von 84 Kohlenoxyd wieder ebenso compressibel wie bei 24 m Hg. Die Punkte gleicher Compressibilität liegen aber nicht symmetrisch zum Wendepunkte. Wasserstoff nimmt bei nicht zu tiefen Temperaturen eine Ausnahmestellung insofern ein, als bei ihm das Product pv stetig wächst, seine Compressibilität nimmt mit wachsendem Drucke fortdauernd zu, ein Umkehrpunkt scheint nicht vorhanden. Dieses merkwürdige Verhalten des Wasserstoffs hat schon Regnault entdeckt. Allmälig aber wird Wasserstoff von den anderen Gasen überholt, so ist pv bei 0^0 für Wasserstoff bei 2800 Atmosphärendruck nur so gross (etwa 2,9) wie für Sauerstoff bei 2100, für Stickstoff bei 1650 Atmosphären, wiewohl für diese das Ansteigen dieses Productes erst bei etwa 200 bezw. 150 Atmosphären beginnt.

Was die Abhängigkeit von der Temperatur anbetrifft, so rückt der Wendepunkt im Allgemeinen zu um so höheren Drucken vor, je

wärmer das Gas ist. Hat die Temperatur jedoch eine bestimmte Höhe überschritten, so geht dieser Wendepunkt nach Amagat wieder zu fallenden Drucken. So liegt er nach Amagat für Kohlensäure

unter der Temperatur 0° 30° 60° 90° 140° 200° 260° C.
bei etwa dem Drucke 34,5 76 143 196 246 255 220 Atm.

Doch scheint ein solcher Wendepunkt nur vorhanden zu sein, wenn das Gas bei ständiger Zunahme des Druckes sich nicht verflüssigt (s. Abschnitt 50), anderenfalls nimmt pv bis zur Verflüssigung ständig ab, um dann erst wieder anzuwachsen. Ich verweise auf die Versuche Battelli's über Schwefelkohlenstoff[1]).

2. Die relativen Spannungscoëfficienten $\left(\frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)$ nehmen mit wachsender Dichte bis zu einem Maximum zu und dann ab, mit wachsender Temperatur (Anfangs- oder Endtemperatur) unter gleichen Verhältnissen (bei gleicher Anfangsdichte) ab.

Dieses Gesetz erhellt am besten aus folgender Tabelle, die ich der wichtigen, unten citirten, Abhandlung von Amagat entnehme[2]):

Anfangs-Volumen	Relativer Spannungscoëfficient mal 10^5 zwischen							
	0 bis 20°	20 bis 40°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°	100 bis 137°	137 bis 198°	198 bis 258°
0,02385	645	543	487	444	419	302	316	257
1636		698	603	512	472	408	349	258
1300		841	678	583	522	450	378	277
1000	Verflüssigung	1083	845	686	602	507	432	299
768		Verflüssigung	1057	830	722	594	477	338
578			1390	1224	874	709	566	380
428			1940	1411	1113	868	672	437
316			2847	1876	1407	1047	778	—
250		7030	3081	1906	1409	1069	781	—
200	7255	2841	1919	1394	994	—	—	—
187	3455	2208	1352	—	—	—	—	—

Wo in der obigen Tabelle die Bemerkung Verflüssigung steht, bezieht sich dieses auf die Anfangstemperatur, dort kann von einem Spannungscoëfficienten nicht wohl gesprochen werden. Entscheidend sind also wesentlich alle Coëfficienten über 40°. Auf die Erscheinung der Verflüssigung komme ich später zu sprechen (Abschnitt 50).

Ich gebe noch des Folgenden wegen die Tabelle der zugehörigen Anfangs- und Enddrucke in ausgedehnterer Fassung.

[1]) Physikalische Revue II, S. 153 ff.
[2]) Annales de chimie et de physique, Série VI, Tome 29, p. 96 ff.

Volumen	Temperatur °C.						
	0	10	20	30	40	50	60
	Druck in Atmosphären						
0,02385	31,0	33,0	35,0	37,0	39,0	40,9	42,8
0,01636	34,4	41,8	45,1	48,3	51,4	54,5	57,6
0,01300	34,4	44,4	51,1	55,5	59,7	63,8	67,8
0,01000	34,4	44,4	56,3	62,8	68,6	74,5	80,2
0,00768	34,4	44,4	56,4	68,3	76,6	84,8	92,8
0,00578	34,4	44,4	56,4	70,7	83,1	94,7	106,2
0,00428	34,4	44,4	56,4	70,7	87,8	104,8	121,9
0,00316	34,4	44,4	56,4	71,5	98,0	125,3	153,8
0,00250	—	—	64,4	109,0	155,0	201,0	250,5
0,00200	122,5	209,0	300,0	384,0	470,5	560,0	651,0
0,00187	307,5	404,0	520,0	627,5	750,5	856,5	953,5

Volumen	Temperatur °C.						
	70	80	90	100	137	198	258
	Druck in Atmosphären						
0,02385	44,7	46,6	48,5	50,5	57,0	68,0	78,5
0,01636	60,6	63,5	66,5	69,5	80,0	97,0	112,0
0,01300	71,8	75,7	79,6	83,6	97,5	120,0	140,0
0,01000	85,8	91,3	96,7	102,3	121,5	153,5	181,0
0,00768	100,6	108,2	116,0	123,8	151,0	195,0	234,5
0,00578	117,5	128,8	140,2	151,3	191,0	257,0	316,0
0,00428	138,9	156,3	173,5	191,1	252,5	356,0	449,5
0,00316	183,2	211,5	240,5	271,0	376,0	554,5	—
0,00250	298,5	346,0	394,5	443,5	619,0	909,0	—
0,00200	745,0	832,5	918,0	998,0	—	—	—
0,00187	—	—	—	—	—	—	—

Die Maxima der relativen Spannungscoëfficienten rücken mit wachsender Temperatur zu immer höheren Anfangsdrucken, wie man aus der Vergleichung der beiden gegebenen Tabellen findet. Zu bemerken ist, dass als relativer Spannungscoëfficient definirt ist die Druckdifferenz an den beiden Temperaturgrenzen, dividirt durch den Druck an der unteren Temperaturgrenze und durch die Temperaturdifferenz.

Amagat weist noch darauf hin, dass die Druckdifferenzen für gleiche Temperaturdifferenzen, also die absoluten Spannungscoëfficienten $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)$, ständig ansteigen mit wachsender Dichte, und bei gleicher Dichte mit wachsender Temperatur nur wenig variiren. Die obenstehende Tabelle

Druck in Atmosphären	Temperatur °C.												
	0 — 10	10 — 20	20 — 30	30 — 40	40 — 50	50 — 60	60 — 70	70 — 80	80 — 90	90 — 100	100 — 137	137 — 198	198 — 258
	Relativer Ausdehnungscoëfficient $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$												
50	0,00905	—	0,01394*	0,01097*	0,00823	0,00695	0,00600	0,00508	0,00520	0,00464	—	—	—
60	0,00800	0,01259	—	0,01557*	0,01081	0,00853	0,00705	0,00604	0,00560	0,00521	—	—	—
75	0,00654	0,01043	0,02166	(0,18310)	0,02048	0,01258	0,00916	0,00762	0,00643	0,00595	0,00485	0,00369	0,00260
80	0,00644	0,00951	0,01710	0,14270	0,02963	0,01471	0,01083	0,00854	0,00699	0,00648	—	—	—
85	0,00637	0,00872	0,01425	0,09079	0,04965	0,01813	0,01222	0,00921	0,00753	0,00696	—	—	—
90	0,00632	0,00827	0,01265	0,04450	(0,07566)	0,02254	0,01376	0,01006	0,00811	0,00724	—	—	—
95	0,00626	0,00786	0,01162	0,02900	(0,07388)	0,02784	0,01547	0,01116	0,00865	0,00765	—	—	—
100	0,00544	0,00728	0,01159	0,02128	(0,05899)	0,03462	0,01755	0,01229	0,00928	0,00802	0,00601	0,00420	0,00279
110	0,00544	0,00709	0,00923	0,01510	0,03142	(0,04100)	0,02262	0,01428	0,01092	0,00908	—	—	—
125	0,00522	0,00630	0,00772	0,01666	0,01791	(0,02911)	(0,02608)	0,01804	0,01304	0,01037	—	—	—
150	0,00474	0,00550	0,00613	0,00922	0,01114	0,01575	(0,01855)	(0,01835)	(0,01484)	(0,01247)	0,00864	0,00525	0,00313
175	0,00423	0,00493	0,00550	0,00728	0,00842	0,01061	0,01335	0,01370	(0,01374)	0,01228	(0,00945)	0,00565	0,00330
200	0,00416	0,00449	0,00501	0,00625	0,00695	0,00850	0,00977	0,01083	0,01083	0,01134	0,00934	0,00798	0,00343
250	0,00337	0,00408	0,00461	0,00459	0,00511	0,00656	0,00672	0,00697	0,00778	(0,00865)	0,00794	(0,00616)	0,00358
300	0,00322	0,00364	0,00401	0,00418	0,00432	0,00495	0,00542	0,00554	0,00601	0,00627	(0,00662)	0,00570	(0,00364)
400	0,00268	0,00314	0,00311	0,00352	0,00346	0,00382	0,00384	0,00414	0,00419	0,00426	(0,00466)	0,00465	0,00341
500	0,00253	0,00274	0,00266	0,00280	0,00313	0,00323	0,00322	0,00330	0,00329	0,00349	0,00364	0,00386	—
600	0,00224	0,00247	0,00255	0,00261	0,00255	0,00274	0,00287	0,00287	0,00283	0,00293	0,00302	0,00317	—
700	0,00220	0,00219	0,00238	0,00232	0,00235	0,00241	0,00249	0,00258	0,00251	0,00258	0,00261	0,00278	—
800	0,00214	0,00216	0,00215	0,00218	0,00223	0,00219	0,00224	0,00228	0,00226	0,00233	0,00234	0,00243	—
900	0,00197	0,00195	0,00200	0,00204	0,00199	0,00210	0,00206	0,00210	0,00206	0,00213	0,00216	0,00223	—
1000	0,00175	0,00184	0,00180	0,00183	0,00191	0,00184	0,00198	0,00197	0,00198	0,00204	0,00234	—	—

zeigt dies für Kohlensäure unmittelbar. Für Aethylen und andere Gase findet dasselbe statt, also wäre $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ nahezu constant, das heisst p annähernd eine fast lineare Function von ϑ wie bei idealen Gasen. Genau ist das, wie auch die zweite Tabelle (a. S. 364) zeigt, nicht der Fall, namentlich nicht bei höheren Drucken, aber das Gesetz der Abhängigkeit des $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ von ϑ scheint kein einfaches zu sein, da diese Grösse nicht ständig mit ϑ wächst, noch ständig mit ϑ abnimmt.

3. Der relative Ausdehnungscoëfficient [definirt wie der relative Spannungscoëfficient, also durch

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)\Big]$$

wächst wie der Spannungscoëfficient mit zunehmendem Drucke bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab, ebenso verhält er sich in Bezug auf die Temperatur, er nimmt mit wachsender Temperatur erst zu, dann wieder ab. Beide Arten von Maxima rücken mit wachsender Temperatur zu immer höheren Drucken.

Die Abnahme nach Ueberschreitung des Maximums hat Amagat bei Sauerstoff, Stickstoff, Luft und Wasserstoff bis zu 3000 Atmosphären Druck verfolgt.

Im Ganzen ist der Gang des relativen Ausdehnungscoëfficienten ein recht verwickelter. Ich gebe deshalb auch hierfür eine Tabelle (s. v. S.) für Kohlensäure nach Amagat.

46. Zustandsgleichungen der wirklichen Gase nach van der Waals, Clausius und Anderen. Zustandsgleichungen nach dem Virialprincipe.

Die bisher am meisten angewandte Zustandsgleichung nach van der Waals[1]) kann in ähnlicher Weise abgeleitet werden wie die hier gegebenen. Man erhält sie aus den letzteren, indem man in der Gleichung unter IIIa), Seite 72 die Flächenglieder fortlässt und von der Grösse A nur das erste Glied beibehält. So wird

$$1_1) \qquad R_1 \vartheta = \frac{3}{2}(p v + K v) - \frac{b' \vartheta \overline{\Theta}}{v}.$$

Van der Waals sieht das Volumen $\overline{\Theta}$ der Wirkungssphären der Molekeln als unveränderlich an, setzt man

$$\frac{b' \overline{\Theta}}{R_1} = b,$$

[1]) Over de continuiteit von den gas en vloeitstoftoestand Leiden 1873.

so wäre hiernach

$$1_2) \qquad R_1 \vartheta \left(1 + \frac{b}{v}\right) = \frac{3}{2} \overline{(p + K)}\, \overline{v}.$$

In dieser Form entspricht die Formel von van der Waals noch dem Virialprincip. Nun aber dividirt man beiderseits mit

$$1 + \frac{b}{v}$$

und schreibt

$$\frac{1}{1 + \frac{b}{v}},$$

indem man $\frac{b}{v}$ als kleine Grösse ansieht, in der Form

$$1 - \frac{b}{v}.$$

Dadurch wird der Charakter der Gleichung, wie wir noch sehen werden, total verändert. Van der Waals erhält aber

$$1_3) \qquad R_1 \vartheta = \frac{3}{2} (p + K)(v - b).$$

Die Grösse K ist proportional dem Quadrate der Dichte ϱ und da

$$\varrho = \frac{1}{v}$$

ist, so wird in anderer Schreibweise

$$1_4) \qquad R \vartheta = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b).$$

Das ist die mit Recht so berühmt gewordene eigentliche Gleichung von van der Waals. Ihre Aufstellung gehört zu den wichtigsten Fortschritten, welche in der Theorie der Gase und, wie wir noch sehen werden, auch in der der Flüssigkeiten, gemacht sind.

Da bald erkannt wurde, dass die Gleichung von van der Waals quantitativ den Ergebnissen der Erfahrung nicht in jeder Hinsicht entspricht, so hat Clausius[1]) sie verallgemeinert und ihr die Form verliehen

$$2) \qquad p = \frac{R \vartheta}{v - b} \left(1 - \frac{a'(v - b)}{\vartheta^2 (v + \beta)^2}\right).$$

Die Gleichung von van der Waals ergiebt sich daraus, wenn man $\beta = 0$ und

$$a' = \frac{a \vartheta}{R}$$

[1]) Wied. Ann., Bd. 9, S. 348.

setzt. Diese Formel von Clausius lässt sich zwar aus dem Virialprincipe nicht ableiten, kann aber ebenfalls durch Näherungsrechnungen daraus erhalten werden. Sie passt sich den Erfahrungen besser an und hat umfassende Anwendung gefunden.

Sie enthält ausser der Gleichung von van der Waals noch zwei andere Formen, welche für die Zustandsgleichung der Gase angegeben sind. Setzt man nämlich $b = \beta = 0$, so wird

$$3) \qquad p = \frac{R\vartheta}{v}\left(1 - \frac{a'}{v\vartheta^2}\right)$$

eine Gleichung, welche von Rankine[1]) herstammt. Die von Thomson und Joule[2]) angegebene Zustandsgleichung resultirt hieraus, indem a' der specifischen Wärme bei constantem Druck proportional gemacht wird, also für $a = \alpha c_p$. Es wird

$$4) \qquad p = \frac{R\vartheta}{v}\left(1 - c_p \frac{\alpha}{v\vartheta^2}\right).$$

Indessen habe ich in meiner Dissertation nachgewiesen, dass diese Einführung der specifischen Wärme in die Rankine'sche Zustandsgleichung keine Verbesserung bedeutet, sondern eher eine Verschlechterung. Das hier auszuführen, liegt keine Veranlassung vor, da weder die Rankine'sche, noch die Thomson-Joule'sche Zustandsgleichung noch in Frage kommt.

Später hat Clausius seine Zustandsgleichung noch weiter geändert[3]) und sie auf die Form

$$5) \qquad p = \frac{R\vartheta}{v-b}\left(1 - \frac{(a'\vartheta^{-n} - b')\,(v-b)}{(v+\beta)^2}\right)$$

gebracht.

Dann ist noch eine aus der Clausius'schen hervorgegangene Gleichung von Sarrau[4]) zu verzeichnen:

$$6) \qquad p = \frac{R\vartheta}{v-b}\left(1 - \frac{a''\vartheta\,(v-b)\,e^{-\vartheta}}{(v+\beta)^2}\right).$$

Neuerdings verwendet A. Battelli die Clausius'sche Gleichung in der Form[5]):

$$7) \qquad p = \frac{R\vartheta}{v-b}\left(1 - \frac{(a'\vartheta^{-m} - a''\vartheta^{-n})\,(v-b)}{R\vartheta\,(v+\beta)^2}\right).$$

Vergleicht man diese verschiedenen Formeln mit einander, so enthält ausser der allgemeinen Gasconstante R, die Rankine-Thomson-Joule'sche Gleichung eine, die van der Waals'sche zwei, die erste

[1]) Phil. Trans. 1854, S. 337.
[2]) Ebend. 1863, S. 589.
[3]) Wied. Ann., Bd. 14, S. 279 und 692.
[4]) Comptes Rendus, Vol. CI, p. 1145.
[5]) Physikalische Revue 1892, I, S. 303.

Clausius'sche drei, die zweite Clausius'sche und die Sarrau'sche vier, die Clausius-Battelli'sche sechs Constanten.

Die Grundlage aller ist wohl die van der Waals'sche; dass man aber die Zahl der Constanten in so hohem Maasse ständig zu vermehren gezwungen worden ist, beweist, wie unbefriedigend eigentlich noch der Zustand auf diesem Gebiete unserer Forschungen ist.

Nach der hier dargelegten Theorie wird man zu anscheinend noch complicirteren Gleichungen geführt, denn die Zahl der Constanten kann im allgemeinsten Falle bis zu zehn und noch mehr steigen. Indessen ist es nicht möglich, auf Grund des Virialprincips zu anderen einfacheren Gleichungen zu gelangen, wenn man nicht etwa, wie vorhin bei Ableitung der Gleichung von van der Waals, Vernachlässigungen einführt. Ein hoher Vorzug aber ist, dass alle diese Gleichungen rationell sind; für jedes der Glieder lässt sich die physikalische Bedeutung angeben; alle mathematischen Operationen sind zulässig, wenn man überhaupt das Virialprincip gelten lassen will. Sachlich aber habe ich zu diesen Gleichungen Folgendes zu bemerken. Wir discutiren die Gleichungen in derjenigen Form, in welcher ein besonderes Virial der Stosskräfte berücksichtigt wird, und bezeichnen dieses Virial der Stosskräfte mit F.

Alsdann war bei Annahme continuirlicher Vertheilung der Substanz

$$8) \qquad R_1 \vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + Kv - \frac{1}{2}HS + \frac{1}{2}H'S'\right) - F,$$

bei Annahme von Molekeln und Atomen

$$9) \qquad R_1 \vartheta = \frac{3}{2}\left(pv + K\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma + \frac{1}{2}h_1[S_b - (S_b)] + \frac{1}{2}h_1'[S_b]\right) - F.$$

Die Bedeutung der einzelnen Grössen ist auf Seite 69 zusammengestellt und wird von Fall zu Fall noch wiederholt.

1. Das Glied $\frac{3}{2}pv$ ist das äussere Druckvirial. In allen Gleichungen ist dieses so berechnet, als ob der Körper aus continuirlicher Substanz bestände. Dieses ist nach dem Vorgange von Clausius geschehen und rechtfertigt sich dadurch, dass wir p nur in dieser Weise zu beobachten in der Lage sind. Wir haben gar kein Mittel, die Wirkung auf einzelne Molekeln zu messen; was wir als „Druck" bestimmen, ist die Durchschnittswirkung auf die Molekeln, diese durch die ganze Masse continuirlich vertheilt gedacht. Ueberhaupt ist es auffallend, wie schwierig die Conception einer Druckwirkung auf einzelne sich bewegende Theile ist, da doch die Druckwirkung auf continuirliche Massen so leicht vorstellbar erscheint. Die früher Seite 129 ff. gegebenen Entwickelungen von Clausius nach dem Vorgange von Bernoulli,

Joule und Krönig führen alles auf lebendige Kräfte zurück. Uebrigens ist der äussere Druck in allen bisher entwickelten Zustandsgleichungen in gleicher Weise berücksichtigt.

2. Sodann folgt in der ersten Gleichung die Grösse Kv. Diese Grösse ist in die Zustandsgleichungen zuerst von van der Waals eingeführt worden. Aber weder die Ableitung noch die Definition stimmt mit der hier gegebenen überein. Was zunächst die Ableitung anbetrifft, so resultirt hier die Grösse Kv aus der Wirkung der ganzen Masse auf sich selbst. van der Waals hat geglaubt, diese Wirkung, so weit es das Innere des Körpers anbetrifft, fortlassen zu dürfen. Der Grund dafür scheint mir aber nicht stichhaltig zu sein. Er meint die Wirkungen der Theilchen auf einander höben sich gegenseitig auf. Allein erstens handelt es sich auch um die Wirkung jedes Theilchens auf sich selbst. Zweitens hat man im mittleren Virial nicht das Product der Mittel der Coordinaten und Kräfte, sondern das Mittel des Productes dieser Grössen zu bilden; wenn sich also auch in jenem Producte der Mittel die Kräfte im Mittel aufheben mögen, so brauchen sie es im Mittel des Productes nicht zu thun, und thun dieses auch thatsächlich nicht. Die von van der Waals aus den Wirkungen an der Oberfläche, woselbst die Kräfte sich gegenseitig nicht aufheben, gegebene Ableitung der Grösse Kv ist also nicht recht befriedigend.

3. Geht man von der Annahme einer molekularen Constitution der Körper aus, so findet man, wie aus der zweiten Gleichung zu ersehen, ein der Grösse Kv entsprechendes Glied $k\Theta$. Diese beiden Grössen aber unterscheiden sich grundsätzlich von einander, jene ist proportional dem Volumen des ganzen Körpers, diese dagegen dem Volumen der Molekeln allein. Nun mögen sie zwar in der Grössenordnung einander entsprechen, in ihrem Verhalten werden sie aber wohl verschieden von einander sein, da v wahrscheinlich mit Aenderung der Verhältnisse stärker variiren wird, als Θ. Von $k\Theta$ wäre zu erwarten, dass es sich bei constanter Temperatur fast constant verhalten wird, von Kv dagegen nicht. Nur wenn der Körper stark comprimirt ist, wird man Kv und $k\Theta$ als einander gleichwerthig ansehen können. Gleichungen, welche auf Grund der zweiten Formel abgeleitet sind, werden also von der van der Waals'schen Zustandsgleichung wohl verschieden sein und mit ihr höchstens für starke Verdichtung und starke Verdünnung übereinstimmen. Die van der Waals'sche Gleichung beruht auf einem Compromiss zwischen den Annahmen continuirlicher und molekularer Constitution der Körper.

4. Gänzlich neu ist, dass in allen hier angegebenen Zustandsgleichungen auch Glieder enthalten sind, welche Flächenstücken proportional sind. Derartige Glieder habe ich in den anderweitig gegebenen Zustandsgleichungen stets vermisst, und die Ueberzeugung, dass solche Glieder vorhanden sein müssen, hat mich auch veranlasst, die complicirten und mühseligen hier (Abschnitt 15) nochmals wieder-

gegebenen Rechnungen zu unternehmen. Sind sie in den Ausdrücken für die potentielle Energie da — und dort hat ihr Vorhandensein Gauss bewiesen —, dann können sie in den Ausdrücken für das Virial nicht fehlen. Man kann sich nicht von vorn herein darauf berufen, dass die Coëfficienten H, h gegen die K, k sehr klein sind, die Flächenglieder also zu vernachlässigen sein dürften. Denn erstens giebt es Zustandsänderungen — es gehören dazu alle mit den Capillaritätserscheinungen verbundenen —, bei denen nur diese Flächenglieder in Betracht kommen. Zweitens hat man gar keinen bestimmten Anhalt dafür, dass nicht die Flächenglieder durch die Grösse der Flächen das ersetzen können, was ihnen durch die Kleinheit der Coëfficienten abgeht. Namentlich gilt dieses von den Gliedern

$$-\frac{1}{2}h\Sigma+\frac{1}{2}h_1 S_b,$$

in welchen ja Σ die Oberfläche aller Molekeln, und S_b die aller Bewegungsgebiete der Molekeln bedeutet. Diese Glieder dürfen überhaupt in keinem Falle ausser Acht gelassen werden, denn wenn wir auch unter Ziffer 3 das Glied $k\Theta$ unmittelbar mit dem Kv verglichen haben, so ist es doch allein diesem Gliede nicht äquivalent, sondern erst in Verbindung mit den Gliedern

$$-\frac{1}{2}h\Sigma+\frac{1}{2}h_1 S_b.$$

Die drei Grössen zusammen

$$K\Theta-\frac{1}{2}h\Sigma+\frac{1}{2}h_1 S_b$$

entsprechen erst der Grösse Kv und geben mit $\frac{3}{2}$ multiplicirt wie dieses das Virial des Körpers auf sich selbst.

Die anderen Flächenglieder beziehen sich auf die Verhältnisse an der Oberfläche des Körpers. Sie sind in den meisten Fällen freilich von minderer Bedeutung, so dass es im Allgemeinen noch nicht viel schadet, dass man sich einstweilen damit begnügen muss, ihr Vorhandensein festgestellt zu haben.

Gase sind immer rings von einschliessenden Flächen umgeben. Wenn innerhalb eines abgeschlossenen Gefässes nur ein Gas enthalten ist, haben wir

$$S=S'$$

und in 8) ziehen sich die Flächenglieder zusammen zu

$$-\frac{1}{2}(H-H')S',$$

so dass nur die Differenz der Molekularwirkung des Gases und der Hülle in Frage kommt. Befindet sich ein Gas in einem Gefässe zusammen mit einer anderen Substanz, so gilt die obige Zusammen-

fassung nur für die Berührungsfläche S mit der Hülle, hinzu tritt noch ein Glied

$$-\frac{1}{2}(H - H_1) S_1,$$

wo H_1 und S_1 sich auf den das Gas berührenden Theil der Substanz bezieht. Dieser kann im Laufe eines Vorganges, den wir bald kennen lernen werden, Null werden, weil H und H_1 einander gleich werden.

Im Uebrigen habe ich zu erwähnen, dass es bekannt genug ist, wie die inneren Wandungen von Gefässen, in denen Gase eingeschlossen sind, auf diese anziehende Wirkung ausüben. Diese Wirkung ist sogar ziemlich bedeutend und sie äussert sich darin, dass die Gase sich an den inneren Gefässwandungen verdichten. Dadurch verliert ein Theil der Gase die freie Beweglichkeit und trägt weniger zum allgemeinen Drucke bei, als es sonst der Fall sein würde. Temperaturerhöhung wirkt der Erfahrung nach dieser Anziehung entgegen, und so lösen sich die verdichteten Theile von den Wandungen und nehmen nun an dem allgemeinen Drucke Theil, so dass dieser grösser erscheint, als es sonst der Fall war. Nach Chappuis ist beispielsweise von schwefliger Säure bei 0^0 so viel auf einer Glasoberfläche verdichtet, dass bei einer Temperaturerhöhung bis 180^0 C. sich von jedem Quadratcentimeter 0,000 059 ccm dieses Gases loslösen. Auf diese Fehlerquelle bei der Bestimmung des Spannungscoëfficienten der Gase ist man schon lange aufmerksam gewesen, leider fehlen noch exacte Versuche.

Den Gliedern

$$\frac{1}{2} HS \text{ und } -\frac{1}{2} H'S'$$

entsprechen in der Formel 9) erst die folgenden

$$-\frac{1}{2} h_1 (S_b) + \frac{1}{2} h_1' [S_b],$$

und diese sind es auch wesentlich, in denen die Flächenstücke auch in gewöhnlichen Experimenten Veränderungen erfahren.

Eine wichtige Folgerung ergiebt sich noch aus der Thatsache, dass die Zustandsgleichung auch Flächenglieder enthält, nämlich die, dass man bei Zustandsänderungen auch Aenderungen der Flächen wird einbeziehen müssen, wodurch sich die thermodynamischen Gleichungen anscheinend sehr compliciren. Allein die Energiegleichung, die hier abgeleitet ist, führt trotzdem erhebliche Vereinfachungen ein.

5. Die bisher behandelten Grössen beziehen sich in der Gleichung 8) auf den ganzen Körper, in derjenigen 9) auf die Molekeln. Wie bei dem ganzen Körper Volumen und Oberfläche veränderlich sind, so müssen wir es auch von den Molekeln annehmen, indem etwa mit steigender Temperatur und wachsender Verdünnung die Atomcomplexe, welche die Molekeln zusammensetzen, aus einander rücken, wodurch Raum und Oberfläche der Molekeln vergrössert wird. Wenn man je-

doch die Molekeln für sich als besondere Körper betrachtet und selbst so behandelt, wie den ganzen Körper, lassen sich alle auf sie sich beziehenden Glieder in solche Glieder auflösen, welche für Atome gelten. Die Zustandsgleichung enthält dann Producte, deren Factoren einerseits aus Grössen bestehen, welche den k und h entsprechen, und andererseits aus Grössen, die als Volumen und Oberfläche der Atome zu bezeichnen sind. Da wir nun die letzteren als unveränderlich ansehen, so müssen alle Aenderungen lediglich in solchen der Factoren k, h bestehen und wir gelangen zu dem bemerkenswerthen Schlusse: Je weiter wir die Substanz zerlegt denken, desto mehr werden solche Grössen constant, die wir sonst als die eigentlichen Variabeln betrachten, und dagegen solche variabel, die wir sonst als Constanten beanspruchen. Das Verhältniss kehrt sich fast um.

6. Wir kommen nunmehr zu den Factoren in unseren Gleichungen und schliessen daran sofort die Darstellung der einzelnen Glieder überhaupt an. K und H sind die aus der Capillaritätstheorie bekannten Laplace'schen Grössen, beide sind proportional dem Quadrate der Dichte, also umgekehrt proportional dem Quadrate des specifischen Volumens; setzen wir

$$10) \qquad K = \frac{(K)}{v^2}, \qquad H = \frac{(H)}{v^2},$$

so sind also (K) und (H) jedenfalls von v unabhängig. Aber constant, überhaupt unveränderlich, sind diese Grössen nicht. Von (H) weiss man es bei Flüssigkeiten mit Sicherheit, dass es mit wachsender Temperatur abnimmt. Man kann z. B. für Wasser mit sehr grosser Genauigkeit

$$11) \qquad (H) = (H_0)(1 - \alpha\vartheta)$$

setzen, und da K von derselben Function abhängig ist wie H, so darf man das Nämliche auch von dieser Grösse behaupten. van der Waals freilich sieht (K) als Constante an, das dürfte aber nicht zulässig sein. Leider fällt K bei allen bisherigen Untersuchungen über Capillarität aus den Gleichungen heraus, so dass man auf sein Verhalten aus diesen so leicht studirbaren Erscheinungen nichts entnehmen kann. Die Entdeckung, dass eine Grösse, welche in einer von den rein thermischen Vorgängen anscheinend so ganz abseits liegenden Erscheinungsclasse vertreten ist, in der Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten eine bedeutende Rolle spielt, ist eine der schönsten Errungenschaften von van der Waals.

Die Grösse H' ist proportional der Dichte des Gases und derjenigen des angrenzenden Körpers. So lange letztere als constant angesehen werden darf, und dieses wird stets zulässig sein, wenn der angrenzende Körper nur die Wandung eines starren Gefässes ist, hat man hiernach

12) $$H' = \frac{(H')}{v}.$$

Auch (H') kann von der Temperatur abhängen. Grenzt das Gas an eine Flüssigkeit, so können Zustände eintreten, in denen die Dichte der Flüssigkeit sich ebenso ändert, wie die des Gases, alsdann hätten wir

13) $$H' = \frac{(H')}{v^2}.$$

Indessen fallen gerade dann diese H und H', wie früher bemerkt, heraus.

In der van der Waals'schen Gleichung unter 1_4) bedeutet a die nämliche Grösse wie hier (K). Nach Erfahrungen[1]) über die von der gleichen Function abhängende Grösse (H) hätten wir hiernach a zu ersetzen durch eine lineare Function von ϑ. Dann geht die van der Waals'sche Gleichung über in

1_5) $$R\vartheta = \left(p + \frac{c_1 + c_2\vartheta}{v^2}\right)(v - b),$$

eine Formel, von der man glauben darf, dass sie der Erfahrung besser entsprechen muss, als die ursprüngliche von van der Waals, auch abgesehen davon, dass sie eine Constante mehr enthält als diese, also den Erfahrungen besser angepasst werden kann.

Indessen scheint es Flüssigkeiten zu geben, für welche (H) auch als Function der Dichte dargestellt werden kann, z. B. ist bei Glycerin

$$(H) = (H)_0\, \varrho^{1,1889},$$

wobei freilich die Darstellung als Function der Temperatur gleichfalls zulässig ist[2]).

Die k und h entsprechen den Grössen K und H.

Nachdem, wie wir vorhin bemerkt haben, je weiter die Zertheilung der Körper getrieben wird, wir um so mehr zu constanten Volumina gelangen, kann die Variabilität der Glieder, die mit den k und h u. s. f. multiplicirt sind, nur noch in der Variabilität dieser k und h gesucht werden, und da ist es in der That von Bedeutung, dass für eine entsprechende Grösse wie H wenigstens eine besondere Variabilität mit der Temperatur nachgewiesen ist. Im Uebrigen ist k proportional dem Quadrate der Molekulardichte δ. Da Θ das Volumen aller Molekeln bedeutet, so ist $\delta\Theta$ die Masse aller Molekeln, das heisst die Masse des Gases, diese sollte 1 sein. Wie daher Kv proportional ist der Dichte des Gases, ist $k\Theta$ proportional der Dichte einer Molekel, so lange wir letztere als constant ansehen, könnte also die Veränderlichkeit nur in k liegen. Dieses führt auf die Idee, ob nicht am Ende nicht etwa K, sondern eigentlich Kv nur eine Function der Temperatur ist. Wäre das aber der Fall — ich stelle alles zusammen, was auf einem so un-

[1]) Weinstein, Capillaritäts-Untersuchungen, Berlin 1889. J. Springer, S. 27 ff. — [2]) Ibid., S. 31.

gewissen Gebiete im Bereiche der Möglichkeit liegt —, dann lautete die van der Waals'sche Gleichung

$$1_6) \qquad R\vartheta = \left(p + \frac{d_1 + d_2\vartheta}{v}\right)(v - b).$$

Die Grösse h ist derselben Art wie die k, doch ist $h\Sigma$ umgekehrt proportional dem Quadrate der Molekulardichte, so dass wir haben würden

$$14) \qquad h\Sigma = (h')\,\delta^2\,\Sigma = \frac{(h)}{\Theta^2}\,\Sigma = \frac{(h)\,\Theta^{\frac{2}{3}}}{\Theta^2}.$$

Fassen wir die beiden Glieder $k\Theta$ und $-\frac{1}{2}h\Sigma$ zusammen, so wird hiernach

$$15_1) \qquad k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma = \frac{(k)\,\Theta - \frac{1}{2}(h)\,\Theta^{\frac{2}{3}}}{\Theta^2}$$

und indem wir noch (k) und (h) etwa als lineare Functionen der Temperatur darstellen

$$15_2) \quad k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma = \frac{(D_1'' + D_2''\vartheta) - (D_3'' + D_4''\vartheta)\,\Theta^{-\frac{1}{3}}}{\Theta}.$$

Wie sich das Volumen der Molekeln mit Temperatur und Dichte ändert, ist leider so ganz unbekannt, dass man kaum eine begründete Vermuthung hierüber wagen kann. Man wird daher am besten thun, zunächst die möglich einfachste Annahme zu machen und diese dürfte darin bestehen, dass Θ sich ebenso ändert wie v. Eine Stütze findet diese Annahme durch die Ueberlegung, dass, wenn man die Körper als continuirliche Substanzen behandelt, man auch zu der Erfahrung anpassbaren Gleichungen gelangt. Demnach betrachten wir es als eine plausible Hypothese, dass

$$15_3) \qquad k\Theta - \frac{1}{2}h\Sigma = \frac{D_1 + D_2\vartheta - (D_3 + D_4\vartheta)\,v^{-\frac{1}{3}}}{v}$$

gesetzt werden darf.

Eine zweite Hypothese werden wir unter Ziffer 8) kennen lernen.

In der Grösse $\frac{1}{2}h_1 S_b$ ist nach den Angaben auf S. 373 h_1 wie K proportional der Dichte des Körpers im Ganzen, also

$$16) \qquad h_1 = \frac{(h_1)}{v^2}.$$

Ferner bedeutet S_b die Oberfläche aller Bewegungsgebiete der Molekeln im Körper. Da diese Bewegungsgebiete das Volumen des Körpers zusammensetzen, kann man in hinreichender Annäherung S_b proportional $v^{\frac{2}{3}}$ annehmen. Alsdann wäre

$$17_1) \qquad h_1 S_b = (D_5' + D_6' \vartheta) v^{-\frac{4}{3}}.$$

In anderer Weise lässt sich S_b wie folgt berechnen. Nennen wir wie früher L die mittlere Weglänge einer Molekel im Durchschnitt der mittleren Weglängen aller Molekeln, so wäre also die Oberfläche eines der Bewegungsgebiete $4\pi L^2$. Nun ist es zwar nicht bekannt, wie sich die mittlere Weglänge bei den wirklichen Gasen verhält, da es sich jedoch um Näherungsrechnungen handelt, darf man von denjenigen Formeln Gebrauch machen, welche für die idealen Gase abgeleitet sind. Denn es ist schon hervorgehoben, ein wie weites Geltungsbereich eigentlich diese Formeln haben. Auf Grund der im Abschnitt 41 gemachten Darlegungen glaube ich von denjenigen Formeln Gebrauch machen zu dürfen, welche für die mittlere Weglänge in diesem Buche abgeleitet sind; sie haben sich in der Theorie der Reibung sehr gut bewährt. Demnach wäre [S. 205, Gleichung 12_1)]

$$18) \qquad S_b = E \vartheta^{\frac{5-3k}{3k}} v^{\frac{9k-5}{3k}}$$

und

$$17_2) \qquad \frac{1}{2} h_1 S_b = (D_5 + D_6 \vartheta) \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{3k-5}{3k}}.$$

E, D_5, D_6 sind neue Constanten, k ist das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen.

Die Glieder, welche den besonderen Verhältnissen an der Oberfläche Rechnung tragen, können wir nicht berücksichtigen und brauchen es auch für die hier zu behandelnden Vorgänge nicht zu thun.

7. Dagegen sind die Stossviriale in Rechnung zu ziehen, sei es, dass die Molekeln oder Atome wirklich auf einander prallen, sei es, dass sie sich nur so nahe kommen, dass dabei besondere in die allgemeine und ständige Wirkung nicht einbezogene Kräfte zum Vorschein kommen. Wir haben dann zu den Gliedern rechts der Gleichung 8) die Stossviriale A, B oder C zu addiren, deren Bedeutung auf S. 72 dargelegt ist, je nachdem es sich um Zusammenstösse von Molekeln oder von Molekeln und von Atomen oder nur von Atomen handelt. Das Nämliche gilt für die Gleichung 9).

Welchen von den drei Grössen A, B, C man Rechnung zu tragen hat, weiss man nicht. Van der Waals hat nur die Grösse A für die Molekularstösse und auch diese ohne die Deformationen der Molekeln zu beachten, in Rücksicht gezogen, wie schon hervorgehoben. Dass diese Grösse dem Virial der Stosskräfte entspricht, hat übrigens erst Lorentz wohl auf Grund einer Bemerkung von Maxwell erkannt. Ich habe diese Stossviriale früher als problematisch bezeichnet, es scheint aber doch, dass man sie als real betrachten muss. Wir haben nun

$$A = -\frac{b'\overline{\Theta}}{v}\,\vartheta\left(1 + c'\,\vartheta^{\frac{2}{5}}\right),$$

$$C = -\frac{b''\,\overline{\Theta'}}{\Theta}\,\vartheta\left(1 + c''\,\vartheta^{\frac{2}{5}}\right),$$

$$B = A + C.$$

Also A ist, wie in der van der Waals'schen Gleichung, umgekehrt proportional dem specifischen Volumen und proportional dem Volumen der molekularen Wirkungssphären, C hängt vom specifischen Volumen nicht ab. Sieht man Atomvolumen und Volumen der Wirkungssphären als constant an, so ist C lediglich Function der Temperatur, da auch c'' constant sein muss. Inwiefern c', welches von der Elasticität der Molekeln abhängt, constant ist, lässt sich nicht sagen.

In ganz derselben Weise, wie es mit der Grösse S_b geschehen ist, können wir in der Hauptgrösse A das $\overline{\Theta}$ durch Temperatur und Volumen ausdrücken. Nämlich es bedeutet dieses $\overline{\Theta}$ ein Achtel von dem Volumen aller Wirkungssphären der Molekeln. Bezeichnet also σ den Radius einer der Wirkungssphären, so haben wir für das Volumen dieser Wirkungssphären

$$\frac{4}{3}\,N\pi\,\sigma^3.$$

Gehen wir aber, da die Stossviriale Correctionsglieder darstellen, von den Verhältnissen bei idealen Gasen, deren Eigenschaften ja bis zu einem sehr hohen Grade allen wirklichen Gasen zukommen, aus, so ist zufolge der Theorie der Reibung (Abschnitt 41), wenn ϱ den Reibungscoëfficienten darstellt [Gleichung 10), S. 319]

$$\sigma = (\overline{\psi})^{\frac{1}{2}}\sqrt{\frac{\varepsilon\,m}{\sqrt{2}\,\pi\,\varrho}},\quad \sigma^3 = (\overline{\psi})^{\frac{3}{2}}\left(\frac{\varepsilon\,m}{\sqrt{2}\,\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\varrho^{\frac{3}{2}}},$$

woselbst ε eine Zahl (0,30967 nach O. E. Meyer) bedeutet und m das Molekulargewicht ist. Da wir $(\overline{\psi})^{\frac{3}{2}}$ proportional $\vartheta^{\frac{3}{4}}$ setzen, so ist also $\overline{\Theta}$ streng genommen proportional $\dfrac{\vartheta^{\frac{3}{4}}}{\varrho^{\frac{3}{2}}}$. Nach der gewöhnlichen kinetischen Theorie der Reibung wäre $\dfrac{\vartheta^{\frac{3}{4}}}{\varrho^{\frac{3}{2}}}$ constant. Nach Maxwell's Theorie wäre diese Grösse proportional $\dfrac{1}{\vartheta^{\frac{3}{4}}}$. Nach der hier dargelegten Theorie der Reibung, welche, wie früher bewiesen, bis zu einem hohen Grade von der Erfahrung bestätigt ist, haben wir (S. 322)

$$\varrho = \varepsilon\,(m)^{\frac{k+5}{6k}}\,e^{\alpha+\beta m}\,\vartheta^{\frac{5}{6k}}\,v^{\frac{3k-5}{6k}}$$

oder ohne Bezugnahme auf die Natur der Gase

$$\varrho = \varepsilon(A)\,\vartheta^{\frac{5}{6k}}\,v^{-\frac{3k-5}{6k}},$$

somit nach der gewöhnlichen Theorie $b'\,\overline{\Theta}$ constant, nach Maxwell's Theorie

$$b'\,\overline{\Theta} = b''\left(\frac{1}{\vartheta}\right)^{\frac{3}{4}},$$

nach der hier dargelegten

19) $$b'\,\overline{\Theta} = b''\,\frac{\vartheta^{\frac{3}{4}}}{\left(\vartheta^{\frac{5}{6k}}\,v^{-\frac{3k-5}{6k}}\right)^{\frac{3}{2}}} = b''\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}.$$

und

20) $$A = -D_7\,\frac{\vartheta}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} = -D_7\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}}.$$

8. Nunmehr können wir auch die zweite Hypothese für die Abhängigkeit der Grösse Θ von Temperatur und Volumen angeben. Da nämlich in dem Falle, dass die Molekeln thatsächlich selbst zusammenstossen, die Wirkungssphäre nichts anderes ist als eine Kugel vom doppelten Radius der Molekeln selbst, so ist man versucht, die für $\overline{\Theta}$ abgeleitete Beziehung auf die Volumina der Molekeln auszudehnen, also auf Θ. Alsdann hätte man

$15_4)$ $$k\,\Theta = \frac{(k)}{\Theta} = \frac{k'}{\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}}, \qquad h\,\Sigma = \frac{(h)}{\Theta^2}\,\Sigma = \frac{h'}{\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{3k}}},$$

woselbst k' und h' noch (lineare) Functionen der Temperatur sein könnten.

Auch diese Darstellung gestattet die beiden Glieder

$$-\frac{1}{2}\,h\,\Sigma + \frac{1}{2}\,h_1\,S_b$$

zu einem Gliede zusammenzuziehen.

9. Fassen wir jetzt alles zusammen, so können wir für die Zustandsgleichung die folgenden beiden Formen aufstellen:

I) $$R\vartheta = pv + \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v} - \frac{2}{3}\,D_7\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}}$$

oder

II) $$R\vartheta = pv + G_1\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{3k-5}{4k}} + G_2\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{3k-5}{3k}} - \frac{2}{3}\,D_7\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}}.$$

Die F_1, F_2, G_1, G_2 sind Functionen von ϑ, etwa wie bisher angenommen lineare. Das Glied

$$\frac{F_2 v}{v}^{-\frac{1}{3}} \quad \text{bezw.} \quad G_2 \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{3k-5}{3k}}$$

fasst Grössen zusammen, die entgegengesetzten Zeichens sind

$$\left(\text{nämlich} -\frac{1}{2} h\Sigma + \frac{1}{2} h_1 S_b\right)$$

und sich in den meisten Fällen aufheben, so dass sie zusammen nur kleine Beträge ergeben werden. Eine Entscheidung, welche von den beiden Gleichungen die zweckmässigere ist, wird später herbeigeführt werden.

Vor allem fällt auf, dass in beiden Gleichungen eine Grösse vertreten ist, welche als Exponenten eine von dem Verhältniss der specifischen Wärmen bestimmte Zahl enthält. Diese Zahl nun hängt, wie wir wissen, zunächst von der Natur der betreffenden Substanz ab, sodann aber auch, wie die Erfahrung gelehrt hat, von dem Zustande dieser Substanz. So lange man das Gas noch als dem idealen Zustande nahe behandeln darf, wird man nur die Natur desselben zu berücksichtigen haben. Also würden z. B. für alle einatomigen Gase die Exponenten $3k - 5$ verschwinden. Ferner wären die mit dem negativen Zeichen behafteten Exponenten für alle Gase positiv, die mit dem positiven für alle Gase negativ. Im Allgemeinen aber kann k anscheinend je nach der Dichte und Temperatur des Gases alle möglichen Werthe annehmen. Hierauf werde ich erst später eingehen können, an dieser Stelle muss der Hinweis selbst genügen. Worauf aber Gewicht gelegt werden sollte, ist, dass dieses alles Consequenzen der kinetischen Theorie und gewisser Erfahrungsthatsachen, keineswegs willkürliche Erweiterungen sind. Wenn in Folge dessen die Gleichungen immer ungefüger werden, so ist das eben in der Natur der Sache begründet. Immer aber sind die Formeln noch nicht so verwickelt, dass man mit ihnen nicht operiren könnte. Nur Mangel an Erfahrungsthatsachen hindert ihre genauere Anwendung.

10. Nun noch einige Worte über den Geltungsbereich der hier abgeleiteten Zustandsgleichungen und implicite also auch aller anderen auf das Virialprincip zurückzuführenden entsprechenden Gleichungen. Da, wie früher ausgeführt (S. 44), das Virialprincip sehr umfassend ist, so möchte man dazu neigen, auch den aus ihm abgeleiteten Gleichungen weite Geltungsbereiche zuzuschreiben. Das ist auch für den jeweiligen Zustand der Fall. Allein die Gleichungen enthalten im Stossvirial und — bei der Berechnung auf Grund einer Zertheilung in Molekeln und Atome, wie sie ja bei kinetischen Ableitungen erfolgen muss — auch in allen anderen inneren Virialen Grössen, die die Molekeln selbst betreffen. Nun wissen wir aus der Erfahrung

(S. 225), dass die Constanz der Molekeln nur eine scheinbare ist, dass in Wahrheit bei jeder Temperatur und unter jedem Drucke Zerlegungen der Molekeln in einfache Atomcomplexe und Bindungen von Atomcomplexen zu complicirteren Molekeln vor sich gehen. Bleiben Temperatur und Druck ungeändert, so stellt sich zwar zwischen den Zerlegungen und Bindungen ein Gleichgewicht her, wodurch es ermöglicht wird, von der durchschnittlichen Zusammensetzung einer Molekel zu sprechen, die erhalten bleibt. Sowie jedoch Temperatur und Druck variiren, ändern sich die Verhältnisse. Wir können allgemein sagen, jedem Zustande entspricht eine bestimmte durchschnittliche Zusammensetzung der Molekeln, aber jedem Zustande immer eine andere solche Zusammensetzung. Wie die Aenderungen in der chemischen Zusammensetzung eines Gases fortschreiten, ist gänzlich unbekannt. Die Thermodynamik, die uns anscheinend einen tiefen Einblick in Vorgänge der chemischen Umsetzungen gewährt, lehrt leider nur das Anwachsen und Abnehmen der Producte kennen, wie aber ein Gas beschaffen ist, das anscheinend noch chemisch unverändert geblieben ist, bleibt unerläutert.

Es ist von vielen Seiten schon vermuthet worden, dass an sich die Zustandsgleichung der Körper einfacher sein dürfte, als die Erfahrung zu fordern scheint, dass die Complicationen, die man in diese Zustandsgleichung nach und nach hat einführen müssen, wesentlich ihren Grund darin haben, dass man in der Erfahrung die chemischen Umsetzungen von den gewöhnlichen physikalischen Zustandsänderungen nicht zu trennen weiss, man deshalb in die physikalische Zustandsgleichung auch die chemische einbeziehen muss, für welche noch gar keine Grundlagen vorhanden sind. Ich glaube, dass die hier dargelegte Theorie, welche die Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Molekeln und von den Kräften von Molekel zu Molekel und von Atom zu Atom nackt zur Darstellung bringt, nicht ungeeignet ist, auch in den chemischen Theil der Zustandsgleichung einzudringen. Ich selbst meine, den Weg dazu zu sehen — sein Ausgangspunkt ist die Abhängigkeit von der Grösse k, welche bei Zustandsänderungen merkwürdige Variationen durchmacht —, habe jedoch noch nicht vermocht, auf ihm weiter zu dringen.

11. Wir sahen, dass das Virialprincip auch zu einer Gleichung führt, aus der man durch Näherungsrechnungen die van der Waals'sche Formel ableiten kann. Etwas Aehnliches lässt sich auch für die Clausius'sche Gleichung bewirken. Es kommt dabei allein auf das zweite und dritte Glied an, welche zusammen die Grösse Kv vertreten, das andere ist mit der van der Waals'schen Formel identisch. Für dieses Glied aber steht in der Clausius'schen Gleichung $\frac{c'}{(v+\beta)^2}$, woselbst c' eine Function von der Temperatur ϑ ist. Schreiben wir das zweite und dritte Glied in I) in der Form

$$v\,\frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2},$$

woselbst F_1 und F_2 ebenfalls nur Functionen von ϑ, lineare, wie wir angenommen haben, sind, so ist $F_2 v^{-\frac{1}{3}}$ im Allgemeinen gegen F_1, wie schon bemerkt, klein, somit haben wir auch

$$v\,\frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2} = v\,\frac{F_1}{v^2 + 2\left(-\frac{F_2}{2F_1}v^{\frac{2}{3}}\right)v}.$$

Wir setzen nun

$$-\frac{F_2}{2F_1}v^{\frac{2}{3}} = \beta$$

und beachten, dass β eine kleine Grösse ist, alsdann können wir für diese an sich variabele Grösse einen Mittelwerth eingeführt denken. Indem dann noch im Nenner β^2 als Grösse zweiter Ordnung hinzugefügt wird und für $F_1 v$ geschrieben wird c', erhält man das für die Clausius'sche Gleichung charakteristische Glied $\frac{c'}{(v+\beta)^2}$. Doch ist freilich diese Näherungsrechnung sehr anfechtbar, wenn v selbst nur eine kleine Grösse geworden ist. In der Clausius'schen Gleichung ist β stets positiv und kleiner als v. Wir möchten hieraus schliessen, dass auch $-\frac{F_2}{F_1}$ positiv sein muss, was sich als richtig erweisen wird.

47. Die innere Energie wirklicher Gase.

Die merkwürdigste und einfachste der hier abgeleiteten Gleichungen ist die für die potentielle Energie der Gase. Für die ganze innere Energie, potentielle und kinetische, hatten wir gefunden (S. 73)

1) $$U = \frac{5}{3}R^*\vartheta - pv - \frac{2}{3}A + U_i^{(0)},$$

woselbst A das Stossvirial ist[1]). Ziehen wir nur die Stösse der Molekeln in Rechnung und sehen dabei von etwaigen Deformationen dieser Molekeln ab, so ist

[1]) Ich habe nun das in meiner, S. 44, citirten Arbeit nicht mitgeführte Glied $U_i^{(0)}$ hier überall hinzugefügt; es darf nicht fehlen, wenn auch dann potentielle Energie vorhanden sein soll, wenn keine Molekularbewegung besteht.

$$A = - D_7 \frac{\vartheta}{v} \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}},$$

also

$$2) \qquad U = \frac{5}{3} R^* \vartheta - p v + \frac{2}{3} D_7 \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} + U_i^{(0)}.$$

Herr Thiesen hat die Gleichung 1), wenn daselbst das Stossvirial A fortgelassen wird, benutzt, um darzuthun, dass auch die hier angegebene Theorie der Zustandsgleichung den Erfahrungen nicht entsprechen kann[1]). Da die Sache wichtig genug ist, muss ich mit einigen Worten darauf eingehen. Der tiefdurchdachte Einwand, den er erhebt, trifft eigentlich die Anwendbarkeit des Virialprincips zur Ableitung von Zustandsgleichungen überhaupt, er richtet sich ebenso gegen alle anderen Zustandsgleichungen, die — wie beispielsweise auch die van der Waals'sche — ihre Grundlage im Virialprincip haben. Doch bemerkt freilich Herr Thiesen schon selbst, dass seine Einwände sich auf die Darstellung der Energie ohne Berücksichtigung des Stossvirials beziehen. Die Sache ist nun folgende:

Thiesen geht von den Gleichungen aus:

$$U = - \vartheta^2 \left(\frac{\partial \frac{F}{\vartheta}}{\partial \vartheta}\right)_v, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta,$$

die bis auf das hier anders gewählte Zeichen mit den Gleichungen 95) und 96) in Abschnitt 19 übereinstimmen und woselbst F das thermodynamische Potential bedeutet.

Hiernach giebt die Gleichung 1) unter Fortlassung von F

$$v \frac{\partial F}{\partial v} + \frac{5}{3} R^* \vartheta = - \vartheta^2 \frac{\partial \frac{F}{\vartheta}}{\partial \vartheta}$$

oder

$$v \frac{\partial \frac{F}{\vartheta}}{\partial v} + \frac{5}{3} R^* = - \vartheta \frac{\partial \frac{F}{\vartheta}}{\partial \vartheta},$$

woraus Thiesen ableitet

$$\frac{F}{\vartheta} = - f_2 \left(\frac{\vartheta}{v}\right) - \frac{5}{3} R^* \log v,$$

woselbst f_2 eine beliebige Function ist, also wenn f_2' für $\frac{\partial f_2}{\partial \frac{\vartheta}{v}}$ gesetzt wird

[1]) Wied. Ann., Bd. 63, S. 334.

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{\vartheta^2}{v^2} f_2'\left(\frac{\vartheta}{v}\right) + \frac{5}{3}\frac{\vartheta}{v} R^*.$$

Die letztere Gleichung würde bedeuten, dass p nicht eine Function von ϑ und v, sondern nur von $\frac{\vartheta}{v}$ ist. Es folgt dann wegen $F = U - J\vartheta S$ weiter

$$JS = \frac{5}{3} R^* + \frac{\vartheta}{v} f_2'\left(\frac{\vartheta}{v}\right) - \frac{5}{3} R^* + f_2\left(\frac{\vartheta}{v}\right) + \frac{5}{3} R^* \log v$$

$$= \frac{\vartheta}{v} f_2'\left(\frac{\vartheta}{v}\right) + f_2\left(\frac{\vartheta}{v}\right) + \frac{5}{3} R^* \log v = f_3\left(\frac{\vartheta}{v}\right) + \frac{5}{3} R^* \log v.$$

Da nun $c_v = \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta$ ist, so ergiebt sich zuletzt

$$c_v = -\frac{\vartheta^2}{v^2} f_3'\left(\frac{\vartheta}{v}\right) + \frac{5}{3} R^* \frac{\vartheta}{v},$$

also auch die specifische Wärme für constantes Volumen sollte dann nur eine Function von $\frac{\vartheta}{v}$ sein, und weil p auch nur von diesem Verhältnisse abhängt, so könnte c_v nur eine Function von p, vom Druck sein. Darin sieht Herr Thiesen einen Widerspruch gegen die Erfahrung, da ja eine Flüssigkeit und ihr Dampf bei gleichem Druck jedenfalls verschiedene specifische Wärmen haben. Ich könnte mich darauf berufen, dass eine Flüssigkeit und ihr Dampf überhaupt verschiedene Zustandsgleichungen haben können. Denn wenn auch die Form der gegebenen Zustandsgleichung für beide Aggregatzustände die nämliche sein sollte, so können und werden doch die darin enthaltenen Grössen K, H, k, h, Θ, Σ u. s. f. nicht gleich zu sein brauchen, worauf ich schon hingewiesen habe. Ich könnte mich weiter darauf berufen, dass, wenn bei Fortlassung des Stossvirials ein solches der Erfahrung widersprechendes Ergebniss folgt, dieses ein Hinweis sei, dass eben dieses Virial nicht entbehrt werden kann.

Indessen ist die Beweisführung von Herrn Thiesen, so elegant ihre Anlage ist und zu so interessanten Gleichungen sie führt, nicht zu billigen. Herr Thiesen setzt von vornherein voraus, dass das thermodynamische Potential F eine Function sei nur von v und ϑ. Allein da weder U noch p allein von v und ϑ abhängen, sondern noch von verschiedenen anderen Grössen, namentlich von den Flächengliedern, so muss auch F noch durch diese anderen Grössen bestimmt sein und das von Herrn Thiesen für F gefundene Integral ist gar nicht das allgemeine Integral, sondern ein specielles, welches sich vielleicht als ungenügend erwiesen hat, indem es für c_v zu dem der Erfahrung angeblich widersprechenden Ergebniss geführt hat. Man muss zum Thiesen'schen Ausdruck für F noch eine Function hinzufügen, welche

die Grössen enthält, von denen U und p ausser ϑ und v noch abhängen. Denn kann man auch in Näherungsrechnungen, wie dieses im voraufgehenden Abschnitte geschehen ist, für diese Grössen Ausdrücke durch ϑ und v suchen und aufstellen, so handelt es sich doch um Näherungsrechnungen, auf welche auch höchstens ein Näherungsbeweis gebaut werden kann, kein wirklicher. Ein anderer, vielleicht noch wichtigerer Umstand betrifft die Grösse R^*. Diese setzt Herr Thiesen constant. Das würde bedeuten, dass die Atomenergie zur Molekularenergie immer in dem nämlichen Verhältnisse steht. Das ist sicher nicht richtig. R^* muss zweifellos eine Function mindestens der Temperatur sein, wie ja schon daraus hervorgeht, dass R^* bei idealen Gasen proportional c_p ist und diese Grösse, wenn auch von nichts sonst, so doch von der Temperatur abhängt. Ausserdem kann R^* gar nicht für verschiedene Substanzen gleichen Werth haben; es wäre sehr wunderbar, wenn in einer Flüssigkeit dasselbe Energieverhältniss für Atome und Molekeln herrschte, wie in einem Dampf, die Verdampfungswärme müsste dann eine Constante sein. Hiernach kann der Thiesen'sche Einwand gegen die dargelegte Theorie als erledigt angesehen werden. Von den von ihm angegebenen Formeln wird man aber in Näherungsrechnungen gern Gebrauch machen.

Wir müssen nun zunächst die hier gegebenen Formeln für die Zustandsgleichung der Gase der Erfahrung anpassen. Dabei stellt sich von vornherein eine eminente Schwierigkeit in den Weg, die bisher auch noch nicht hinreichend hat überwunden werden können. Nämlich ϑ bedeutet die absolute Temperatur thermokinetisch definirt. Alle Angaben, die sich auf Temperaturen beziehen, sind aber lediglich in der conventionellen Scala ausgedrückt. Besässe nun irgend ein Gas die Eigenschaften, die einem idealen Gase zukommen, so könnten wir dieses Gas als thermometrische Substanz benutzen, und ein Thermometer aus demselben angefertigt (S. 9 ff.), gäbe die absolute Temperatur bis auf eine Constante (273^0 bei Theilung des Thermometers nach Celsius). Das ist nun nicht der Fall; wir wissen also eigentlich gar nicht, in welcher Beziehung die Angaben über Temperaturen, gemessen mit einem Gasthermometer, zu der absoluten Temperatur stehen. Wenn jedoch als thermometrische Substanz Luft oder Stickstoff oder Wasserstoff gewählt wird, und zwar in dem Zustande, in welchem sie sich unter gewöhnlichem Atmosphärendruck befinden, darf man Temperaturmessungen mit ihnen fast ganz wie solche mit idealen Gasen ansehen. Die Differenzen sind sehr gering[1]). Hiernach wollen wir die Temperaturangaben wie solche in der absoluten Scala annehmen, indem wir sie lediglich, sofern sie in Graden der Celsiusscala ausgedrückt und auf ein Gas als thermometrische Substanz bezogen sind, um 273 vermehren.

[1]) W. Thomson, Phil. Trans. 1854, S. 355 ff.; Jochmann, Schlömilch's Zeitschr. f. Mathem. I, 24 bis 39, 96 bis 131; Weinstein, Dissertation 1881, bei J. Springer, Berlin.

48. Die Zustandsgleichungen von van der Waals und Clausius im Verhältniss zur Erfahrung in Bezug auf Gase.

Die folgende Untersuchung werde ich mit möglichst grosser Genauigkeit führen, denn eine wirkliche zahlenmässige Durcharbeitung der in der Ueberschrift genannten Gleichungen fehlt noch, und doch sind sie beide von der grössten Wichtigkeit. Naturgemäss kann die Prüfung nur eine negative sein, es kann sich nur darum handeln, zu untersuchen, ob und wann sie der Erfahrung nicht entsprechen, also die Grenzen ihrer Gültigkeit festzustellen. Das ist eine etwas unangenehme Arbeit, aber einer muss sie doch ausführen, schon damit nicht in Lehrbüchern Resultate immer und immer wieder als absolut zuverlässig gegeben werden, die es nicht sind, und damit andererseits übertriebenes Misstrauen auf das richtige Maass zurückgeführt wird. Ausserdem handelt es sich ja um Gleichungen, welche beide ihre Stütze in dem hier zur Grundlage gewählten Virialprincip haben, also zu den Zustandsgleichungen gehören, die hier zu untersuchen sind.

Wir betrachten zunächst die Gleichung von van der Waals. In der ihr vom Entdecker gegebenen Form lautet dieselbe

$$R\vartheta = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b).$$

Sie ist von van der Waals ebenfalls aus dem Clausius'schen Virialprincip abgeleitet, zunächst in der Gestalt

$$R\vartheta = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)v.$$

Dann wurde für v eine Correction wegen der Ausdehnung und der Bewegung der Molekeln gesucht und diese darin gefunden, dass v durch $v - b$ zu ersetzen sei, woselbst b die früher angegebene Bedeutung haben sollte.

Am leichtesten ist die Prüfung durch Ermittelung des Spannungscoëfficienten. Dieser ist zunächst

$$\beta = \frac{p - p_0}{p_0(\vartheta - \vartheta_0)},$$

also ergiebt die van der Waals'sche Gleichung indem man mit β_i den entsprechenden Coëfficienten des idealen Gases bezeichnet

$$\beta = \beta_i\left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right).$$

Der des wirklichen Gases ist hiernach diesem letzteren Coëfficienten β_i gleich multiplicirt mit

$$1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}.$$

Van der Waals bereits hat seine Formel durch die Erfahrung geprüft. Wir können das gegenwärtig mit reicherem Material thun. Zunächst ist noch

$$\beta = \beta_i \left(1 + \frac{a p_0}{p_0^2 v_0^2}\right), \quad a = \left(\frac{\beta}{\beta_i} - 1\right) \frac{p_0^2 v_0^2}{p_0}.$$

Bezieht man p_0 auf Atmosphärendruck und v_0 auf das Volumen bei Atmosphärendruck und der Temperatur 0^0, so ergeben sich nach Regnault[1]) für Luft folgende zusammengehörige Werthe:

v_0	$p_0 v_0$	β
2,923	1,0000	0,003 654
1,000	1,0000	0,003 665
0,422	0,9987	0,003 681
0,208	0,9968	0,003 709

Es fragt sich vor allem, welchen Werth wir für β_i anzusetzen haben. Die Schwierigkeit liegt darin, dass wir kein Gas kennen, dem die Eigenschaften eines idealen Gases mit Sicherheit zugeschrieben werden könnten. Gewöhnlich bezeichnet man Wasserstoff als dasjenige Gas, das unter gewöhnlichen Verhältnissen idealen Gasen am nächsten kommen soll. Für dieses ist unter Atmosphärendruck nach den Messungen von Jolly, Magnus und Regnault $\beta = 0{,}003\,661$, nach denen von Melander 0,003 650. Das sind aber Zahlen, die wir mit Bezug auf ideale Gase nicht deuten können, denn Wasserstoff weicht gleichfalls vom Mariotte'schen Gesetze ab. Die Formel von van der Waals würde jedenfalls einen kleineren Werth für β_i verlangen als 0,00366, denn sonst würde a für $v = 2{,}923$ nach Regnault's Versuchen negativ werden, da es doch positiv sein muss. Es ist darum am zweckmässigsten, β_i als unbekannt anzusehen, wie es denn auch thatsächlich ist, und es mit a zusammen zu bestimmen. Wir finden dann für Luft durch Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$\beta_i = 0{,}003\,650, \qquad a = 0{,}003\,491.$$

Berechnet man mit diesen Zahlen nunmehr die Werthe der β, so ergiebt die Vergleichung mit den Beobachtungen als Abweichungen in Einheiten der sechsten Decimale

$$0, \quad -2, \quad -1, \quad +5.$$

Die Uebereinstimmung ist hiernach eine ausgezeichnete, denn immerhin sind zwei überschüssige Bedingungen vorhanden. Dass van

[1]) Relations des expériences, Tome II, p. 71 u. 237, siehe auch meine Dissertation „Ueber die Reduction der Angaben von Gasthermometern auf absolute Temperaturen", S. 15 u. 16.

der Waals selbst zu keiner so guten Uebereinstimmung gelangt ist, liegt daran, dass er für β_i von vornherein einen Werth annahm (0,00366). Uebrigens stimmt der ermittelte Werth für β_i mit dem von Melander für Wasserstoff bei Atmosphärendruck angegebenen.

Ich will dieselbe Rechnung auch für die Versuche von Regnault an Kohlensäure ausführen. Die experimentellen Daten sind folgende[1]):

p_0	$p_0 v_0$	β
1,00	1,0000	0,003 688
1,19	0,9987	0,003 694
2,29	0,9899	0,003 752
4,72	0,9735	0,003 860

Die Zahlen für $p_0 v_0$ beziehen sich auf den Werth dieser Grösse beim Druck einer Atmosphäre und dem zugehörigen Volumen. Die Temperatur, wofür diese Zahlen gelten, ist nicht 0^0, sondern 9 bis 10^0, doch thut dieses bei den nicht zu hohen Drucken, die in Frage kommen, nichts zur Sache.

Man findet, wenn wieder β_i mit berechnet wird:

$$\beta_i = 0{,}0036442, \qquad a = 0{,}012\,404.$$

Die Differenzen gegen die Beobachtungen betragen in Einheiten der sechsten Decimalstelle

$$0, \quad +2, \quad -5, \quad +3.$$

Die Darstellung ist also eine gute. Der Werth von β_i ist noch kleiner als der für Luft ermittelte, doch ist der Unterschied nicht erheblich.

van der Waals giebt für a unter Zugrundelegung des Werthes 0,00366 für β_i den Werth 0,00874. Berechnet man mit diesen beiden Zahlen die Spannungscoëfficienten, so ergeben sich als Differenzen in den gleichen Einheiten

$$+4, \quad +4, \quad -18, \quad -41.$$

Die angenommenen Zahlenwerthe genügen also nicht, wiewohl sie aus den oben mitgetheilten Beobachtungen von Regnault abgeleitet sein sollen. Späterer Untersuchungen wegen muss ich auf diese Missstimmung hinweisen, die übrigens van der Waals selbst nicht entgangen ist.

Für Kohlensäure liegen noch entsprechend genaue Versuche von Andrews vor[2]). Die zusammengehörigen Werthe sind folgende:

---

[1]) Relation des expériences Tome I, p. 389 u. Tome II, pag. 112, 123 und 236, sowie meine genannte Dissertation, S. 21 ff.

[2]) Phil. Trans., Vol. 166, II, p. 436.

p_0	v_0	$p_0 v_0$	β zwischen		
			0 u. 6,3°	0 u. 64°	0 u. 100°
16,42	0,05434	0,89226		0,004 754	0,004 700
21,48	0,03957	0,84996	0,00537	0,005 237	0,005 138
25,87	0,03132	0,81025	0,00588	0,005 728	0,005 610
30,37	0,02517	0,76440		0,006 357	0,006 177
33,57	0,02167	0,72658	0,00734	0,006 973	0,006 741

Die Drucke sind wieder in Atmosphären, die Volumina in Einheiten des Volumens bei Atmosphärendruck und der Temperatur 0° gegeben. Nur die letzte Reihe der β kommt für eine Vergleichung mit der aus Regnault's Beobachtungen ermittelten Formel für β in Betracht. Berechnet man also mit diesen aus Regnault's Beobachtungen ermittelten Werthen für β_i und a die β zwischen 0 und 100°, so zeigt sich, dass sämmtliche Zahlen zu klein und zu wenig veränderlich sind. Man findet nämlich als Differenzen in Einheiten der sechsten Decimale

151, 189, 237, 252, 308.

Mit van der Waals'schen Zahlenwerthen für a und β_i würde man gar als Differenzen in gleichem Sinne erhalten

380, 527, 689, 857, 1049,

also mehr als dreimal so grosse Fehler.

Berechnet man nun umgekehrt β_i und a aus den Versuchen von Andrews allein, so findet sich

$$\beta_i = 0{,}003\,728, \quad a = 0{,}01271$$

und die Abweichungen betragen in Einheiten der sechsten Decimalstelle

$$+ 5, \quad - 1, \quad - 15, \quad + 13, \quad - 3.$$

Hiernach ist die Darstellung an sich eine ganz gute, auch stimmt der Werth für a mit dem aus Regnault's Zahlen abgeleiteten nicht schlecht überein, wiewohl selbst geringe Abweichungen angesichts der grossen Beträge, welche $\frac{1}{v_0}$ erreicht, von grosser Bedeutung sind, worauf bei Vergleichungen der van der Waals'schen Theorie mit der Erfahrung sonst so wenig geachtet wird. Berechnet man mit diesen Zahlen die Versuche von Regnault, so finden sich alle Zahlen zu gross, und zwar um die sehr erheblichen Beträge

87, 91, 87, 104.

Aber überhaupt ist der Werth für β_i unmöglich. Wenn man andererseits diesen Werth so annehmen wollte, wie er aus den Versuchen Regnault's

ermittelt worden ist, also zu 0,003 644, so fände sich

$$a = 0{,}013496$$

und die übrig bleibenden Abweichungen wären

$$-42, \quad -32, \quad -28, \quad +23, \quad +27.$$

Sie sind also systematisch und die Formel wird unbrauchbar. Endlich kann man noch β_i und a aus Regnault's und Andrews' Beobachtungen zusammen ermitteln. Man erhält dann

$$\beta_i = 0{,}003\,646, \quad a = 0{,}01349.$$

Aus diesen Zahlen im Vergleich mit den früheren ersieht man schon, dass die Formel Regnault's und Andrews' Beobachtungen gleichzeitig darzustellen nicht geeignet ist, sie giebt grössere Coëfficienten, als Regnault gefunden hat, und zuerst kleinere, dann grössere, als Andrews ermitteln konnte. Von beiden Beobachtungsreihen weicht sie systematisch ab. Regnault's Zahlen scheinen allerdings etwas zu klein zu sein, denn beispielsweise findet Magnus für $p_0 = 1$ das $\beta = 0{,}003\,694$ (wie Regnault für $p_0 = 1{,}19$) und Jolly 0,003 706. Melander sogar 0,003 726. Andererseits aber können Andrews' Zahlen keine grosse Genauigkeit beanspruchen, weil für jeden Druck nur eine Bestimmung vorliegt.

Aus den Beobachtungen von Andrews zwischen 0 und 64° findet man

$$\beta_i = 0{,}003\,698, \quad a = 0{,}013\,909$$

und als übrig bleibende Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung in Einheiten der sechsten Decimalstelle

$$+5, \quad -10, \quad -3, \quad +14, \quad -8.$$

Wiederum ist die Darstellung durch die Formel eine ziemlich gute. Endlich hätten wir für die Beobachtungen zwischen 0 und 6,3°

$$\beta_i = 0{,}003\,581, \quad a = 0{,}016\,515$$

und die übrig bleibenden Abweichungen

$$-3, \quad +3, \quad 0.$$

Hiernach ist

	β_i	a
Im Temperaturintervall 0 bis 6,5°	0,003 581	0,016 515
„ „ 0 „ 64°	0,003 698	0,013 909
„ „ 0 „ 100°	0,003 728	0,012 710

Die Zusammenstellung ist sehr lehrreich, β_i nimmt ab, je niedriger die mittlere Temperatur ist. Die Grösse sinkt sogar unter die für

Luft gefundene. Dagegen wächst a mit fallender Temperatur. Aus diesen Versuchen würde man schliessen wollen, dass der Spannungscoëfficient um so variabeler ist, für je niedrigere Temperaturen er ermittelt wird. Für das Temperaturintervall von 64 bis 100° liegen Beobachtungen von Andrews in noch höheren Drucken vor. Ihre Zusammenstellung ergiebt

p_0	v_0	β
21,42	0,04968	0,003 526
28,65	0,03624	0,003 718
35,29	0,02869	0,003,956
42,74	0,02303	0,004 166
48,40	0,01986	0,004 367
67,65	0,01288	0,005 392
94,27	0,00778	0,007 029

und es findet sich

$$\beta_i = 0{,}003\,131, \quad a = 0{,}007\,193,$$

wobei die übrig bleibenden Abweichungen betragen

$$+ 31, \quad + 12, \quad - 50, \quad - 41, \quad + 249, \quad - 254, \quad + 49.$$

Die Wiedergabe der Zahlen lässt sehr viel zu wünschen übrig. Allein das wird nicht bloss Schuld der Formel, sondern, wie der stetige Wechsel der Zeichen darthut, auch in Fehlern der Beobachtungen begründet sein. Was aber besonders auffällt, ist die ausserordentliche Abweichung der Werthe für β_i und a von der früher gefundenen. Wollte man hier β_i von vornherein gleich 0,00365 oder gar, wie es sonst geschieht, 0,00366 ansetzen, so würde die erste Beobachtung bei 21,42 Atmosphärendruck einen negativen Werth für a verlangen oder ganz herausfallen. Nur ein Resultat ergiebt sich aus Andrews' Beobachtungen mit Sicherheit: Für je höhere Temperaturen der Spannungscoëfficient zu berechnen ist, um so kleiner muss a genommen werden. Betrachtet man die a als für die Mitte der betreffenden Intervalle geltend, so hätte man nach Andrews' Beobachtungen

für	3°	32°	50°	82°
$a =$	0,016 515	0,013 909	0,012 710	0,007 193.

Durch eine einfache Formel lassen sich diese Zahlen nicht darstellen. Es hat auch keinen Werth, darauf einzugehen.

Ausgedehnte Beobachtungen haben wir noch von Amagat[1]). Diese jedoch weichen von denen von Andrews bedeutend ab. So

[1]) Zusammengefasst in den Annales de chimie et de physique 1893, Tome 29, S. 68 ff.

findet man für die Drucke 43, 68, 93 Atmosphären aus Amagat's Beobachtungen für den Spannungscoëfficienten im Intervall 60 bis 100°, welches von dem 64 bis 100° ja nur wenig verschieden ist, die Spannungscoëfficienten 0,00450, 0,00582, 0,00835, während Andrews' Zahlen ergeben würden 0,00417, 0,00539, 0,00702, also systematisch andere und weniger stark veränderliche [1]).

Jedenfalls kann irgend ein Zweifel an der Unmöglichkeit, die van der Waals'sche Formel mit constantem Factor a anzuwenden, auch nach Amagat's Versuchen nicht bestehen. Denn beispielsweise fällt nach Amagat der Spannungscoëfficient von der Temperatur 0° bis zu der 225° im Druckbereich 31 bis 68 Atmosphären von 0,00645 auf 0,00257, also bis tief unterhalb der Zahl, die wir für ideale Gase annehmen könnten.

Ich will deshalb auch noch die Grösse b, die in der van der Waals'schen Gleichung vertreten ist, ermitteln. Da wir v und p bei 0° und Atmosphärendruck gleich 1 angesetzt haben, ist

$$v_0^2 R \vartheta_0 = (p_0 v_0^2 + a)(v_0 - b),$$
$$R \vartheta_0 = (1 + a)(1 - b),$$

somit ergiebt sich

$$b = v_0 \frac{v_0 - p_0 v_0^2 + a(v_0 - 1)}{v_0^2 - p_0 v_0^2 + a(v_0^2 - 1)} = v_0 \frac{v_0(1 - p_0 v_0 + a) - a}{v_0^2(1 - p_0 + a) - a},$$

$$R = \frac{(1 + a)(1 - b)}{\vartheta_0}.$$

Für a setze ich den aus den Zahlen von Andrews zwischen 0 und 64° ermittelten Werth 0,01391. Die Werthe der $p_0 v_0$ entnehme ich der Tabelle auf Seite 388. Demnach erhält man für

$p_0 =$ 16,42,	$b =$ 0,00668
21,48,	636
25,87,	613
30,37,	589
33,53,	570.

Genau denselben Gang der Zahlen erhält man aus Regnault's Versuchen. Nach diesen Versuchen über die Compressibilität der Kohlensäure hat man im Mittel der ersten und dritten Versuchsreihe [2])

---

[1]) In Wüllner's Lehrbuch der Physik 1896, Bd. 2 sind diese und noch andere Zahlen aus den Versuchen von Amagat durch irgend ein Versehen leider falsch berechnet; wenigstens sind es keine Spannungscoëfficienten, wie behauptet wird.

[2]) Andere Forscher haben aus anderen Beobachtungen andere Constanten abgeleitet. Der Leser wird sich darüber nicht mehr wundern.

v_0	$p_0 v_0$
0,38373	0,9895
0,19187	0,9730
0,09593	0,9385
0,04797	0,8677

Zahlen, die sich übrigens sehr gut an die Andrews'schen (S. 388) anschliessen. Daraus folgt mit $a = 0{,}012404$ für

$$\begin{aligned} p &= 2{,}58, & b &= 0{,}00596 \\ &5{,}07, & &83 \\ &9{,}78, & &52 \\ &18{,}04, & &08. \end{aligned}$$

Die Zahlen für b sind kleiner, wie auch a kleiner ist, aber der Gang ist der nämliche wie bei Andrews' Versuchen.

Die Uebereinstimmung der Zahlen für b ist jedesmal an sich keine schlechte, sie nehmen aber systematisch mit wachsendem Druck ab. Daraus ergiebt sich, dass b auch bei gleicher Temperatur nicht constant ist, sondern mit wachsendem Druck sich stetig verringert.

Das Mittel der b ist 0,00616 bezw. 0,00560, für R haben wir beide Male $R = 0{,}003691$, so dass nach Andrews' Versuchen die van der Waals'sche Zustandsgleichung für Kohlensäure lauten würde

$$0{,}003691\,\vartheta = \left(p + \frac{0{,}0139}{v^2}\right)(v - 0{,}00616)$$

und nach Regnault

$$0{,}003691\,\vartheta = \left(p + \frac{0{,}0124}{v^2}\right)(v - 0{,}00560).$$

Gehen wir jetzt zur gleichen Prüfung der Clausius'schen Gleichung über.

Die ursprünglich von Clausius aufgestellte Zustandsgleichung hatte die Form

$$p = \frac{R\vartheta}{v - b}\left(1 - \frac{c(v - b)}{\vartheta^2(v + \beta)^2}\right).$$

Aenderungen hat sie bisher nur hinsichtlich der Abhängigkeit von der Temperatur erfahren. Die Abhängigkeit vom Volumen ist immer als ausreichend erachtet worden. Letztere ist deshalb besonders zu prüfen.

Für Kohlensäure ist nach den Angaben von Clausius selbst

$$R = 0{,}003688,\ b = 0{,}000843,\ \beta = 0{,}000977,\ c = 567{,}65.$$

Die Einheiten sind die bisher benutzten, also Atmosphärendruck und Volumen bei Atmosphärendruck und Temperatur 273. Ich prüfe

diese Formel zunächst wieder an den Beobachtungen von Regnault und Andrews über den Spannungscoëfficienten. Setzt man diesen Spannungscoëfficienten zwischen den Temperaturen ϑ_1 und ϑ_0 gleich $\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0}$, so ist also

$$\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0} = \frac{p_1 - p_0}{p_0 (\vartheta_1 - \vartheta_0)} = \frac{1 + \frac{c}{\vartheta_0} \frac{v - b}{(v + \beta)^2} \frac{1}{\vartheta_1}}{\vartheta_0 - \frac{c}{\vartheta_0} \frac{v - b}{(v + \beta)^2}}.$$

Es sei abgekürzt

$$\lambda = \frac{c}{\vartheta_0} \frac{v - b}{(v + \beta)^2},$$

dann ist

$$\beta_{\vartheta_1 \vartheta_0} = \frac{1 + \frac{\lambda}{\vartheta_1}}{\vartheta_0 - \lambda}.$$

Berechnet man nunmehr mit der Ausgangstemperatur $\vartheta_0 = 273$ die Grösse λ zufolge der obigen, von Clausius ermittelten Zahlenwerthe, und dann den Spannungscoëfficienten zwischen 0 und 100°, so erhält man folgende Abweichungen gegen die Beobachtungen

+ 24, + 27, + 24, + 43, — 61, — 88, — 131, — 156, — 238.

Die Berechnung liefert zu grosse Zahlen im Verhältniss zu Regnault's und viel zu kleine im Verhältniss zu Andrews' Beobachtungen. Da die letzteren Differenzen sehr viel grösser sind als die ersteren und systematisch wachsen, muss man sie vor allem fortschaffen, dazu genügt schon eine Aenderung der Zahl c, ich setze diese gleich $c = 597{,}77$ und erhalte nunmehr folgende Zusammenstellung:

	v	λ	$\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0}\ 10^6$ beobachtet	$\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0}\ 10^6$ berechnet	Abweichungen
Beobachtungen von Regnault	1,00000	2,18	3688	3714	+ 26
	0,83924	2,60	3694	3724	+ 30
	0,43227	5,03	3752	3782	+ 30
	0,20625	10,47	3860	3916	+ 56
Beobachtungen von Andrews	0,05434	38,28	4700	4698	— 2
	0,03957	51,58	5138	5141	+ 3
	0,03132	63,97	5610	5604	— 6
	0,02517	77,91	6177	6197	+ 20
	0,02167	88,91	6741	6727	— 14

Andrews' Beobachtungen sind nunmehr ausgezeichnet wiedergegeben, da die Differenzen klein sind und im Zeichen wechseln. Die

Abweichungen gegen Regnault's Beobachtungen aber sind noch grösser geworden. Versucht man nun die Constanten aus den Spannungscoëfficienten selbst zu bestimmen, so kommt man zu einem sonderbaren Resultate. Zuerst wurden die Werthe der λ aus der Gleichung

$$\lambda = \frac{\vartheta_0 \beta_{\vartheta_1, \vartheta_0} - 1}{\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0} + \frac{1}{\vartheta_1}}$$

berechnet und dann die Constanten $\frac{c}{\vartheta_0}$, b und β aus der Definitionsgleichung von λ. Um über den Werth dieser Berechnungen bessere Aufklärung zu gewinnen, habe ich zunächst nur die Beobachtungen von Andrews benutzt. Man erhält für die angegebenen Werthe des Arguments v_0

$$\lambda = 38{,}35; \quad 51{,}50; \quad 64{,}10; \quad 77{,}48; \quad 89{,}18.$$

Da die Gleichung für λ mit Bezug auf β quadratisch ist, so müssen zwei Systeme von Werthen für die Constanten sich ergeben. Ich finde

erstes System: $\frac{c}{\vartheta_0} = 1{,}9557$; $b = -\ 0{,}03721$; $\beta = +\ 0{,}01434$;

zweites „ : $\frac{c}{\vartheta_0} = 2{,}138$; $b = +\ 0{,}00735$; $\beta = -\ 0{,}00309$.

Wiewohl beide Systeme die Beobachtungen gleich gut darstellen, muss doch von vornherein das erste System ausgeschieden werden. In ihm ist nämlich b negativ und das ist zufolge der physikalischen Bedeutung, welche dieser Grösse zukommt und die auch in der Clausius-schen Gleichung erhalten bleiben muss, unzulässig. Im zweiten Systeme ist freilich b positiv, aber dafür β negativ. Nach Clausius sollte wohl auch diese Grösse positiv sein. Er selbst hat in der That für b und β positive Werthe abgeleitet, und wie wir gesehen haben, genügen auch solche Werthe den Andrews'schen Beobachtungen. Um noch grössere Sicherheit hierüber zu gewinnen, habe ich b und β auch aus den Beobachtungen von Regnault und Amagat über den Spannungscoëfficienten der Kohlensäure berechnet. Beide Beobachtungsreihen stimmen in dieser Hinsicht qualitativ mit der von Andrews überein, ist b positiv, so ergiebt sich β jedesmal negativ und umgekehrt. Aus Regnault's Beobachtungen findet man

$$\lambda = 2{,}071 \frac{v + 0{,}04681}{(v + 0{,}02330)^2} \text{ oder } = 2{,}0713 \frac{v - 0{,}034\,615}{(v - 0{,}01715)^2}.$$

Aus Amagat's für den Spannungscoëfficienten zwischen 40 und 60° und für die Anfangsdrucke 39, 68,6 und 155,0 Atmosphären, also den Volumina 0,02385, 0,1000 und 0,00250 (in Fortsetzung der entsprechenden Zahlen von Andrews):

$$\lambda = 0{,}5623\,\frac{v + 0{,}16809}{(v + 0{,}01641)^2} \text{ oder } \lambda = 1{,}6933\,\frac{v - 0{,}001\,862}{(v - 0{,}000\,202)^2}.$$

Auf die Nichtübereinstimmung der Zahlenwerthe selbst ist gar kein Gewicht zu legen [1]). Die Hauptsache ist, da man b nicht anders annehmen darf als positiv, ergeben alle so verschiedenen Beobachtungsreihen β negativ. Hieraus muss wohl die Folgerung gezogen werden, dass bei der Ermittelung der Constanten grösste Vorsicht geboten ist und nicht minder bei der physikalischen Deutung ihrer Aufgabe in den Zustandsgleichungen, wenn nicht von vornherein die Gleichung auf Grund solcher Deutung abgeleitet ist. Dieses aber betrifft nicht etwa bloss die ursprüngliche Form der Clausius'schen Zustandsgleichung, sondern auch alle Verallgemeinerungen derselben, wie sie von Clausius selbst, dann von Sarrau und von Battelli eingeführt worden sind. Dazu kommt noch, dass es fast den Anschein hat, als ob die Werthe von λ sich besser durch eine einfachere Formel mit sogar einer Constante weniger darstellen lassen, nämlich durch

$$\lambda = \frac{A}{B + v}.$$

In physikalischer Beziehung also steht die Clausius'sche Zustandsgleichung der van der Waals'schen eigentlich nach. Als Interpolationsformel gestattet sie Anwendung über weitere Gebiete als die letztere, was nicht etwa allein dem Umstande zuzuschreiben ist, dass sie in der einfachsten Form eine Constante mehr enthält als diese. Denn geht man von Andrews' Beobachtungen zu denen Regnault's mittelst der Formel von van der Waals über, so kommt man zu Differenzen, die bis zu vier Mal so gross sind, wie die aus Clausius' Gleichung sich ergebenden.

Nachdem die Verbindung der Regnault'schen Beobachtungen mit den für gleiche Temperaturen geltenden von Andrews vermittelst der Clausius'schen Gleichung doch nicht ganz befriedigend ausgefallen ist, bedarf es noch einer gründlicheren Untersuchung dieser Gleichung hinsichtlich ihrer Abhängigkeit vom Volumen. Ich habe zu diesem Behufe die Amagat'schen Beobachtungen benutzt, welche S. 363 für Kohlensäure zusammengestellt sind. Ein Blick auf die Tabelle zeigt zunächst, dass der Spannungscoëfficient mit wachsender Dichte nicht fortdauernd zunimmt, sondern nur bis zu einem Maximum anwächst und dann abnimmt. Genau das Nämliche findet nach Amagat's Beobachtungen statt für Aethylen, Sauerstoff und so fort, wie schon S. 363 ff. näher dargelegt ist.

In der Clausius'schen Gleichung hatten wir

---

[1]) Auch ist ja bei den Amagat'schen Zahlen die Ausgangstemperatur eine andere, was den Factor des Bruches beeinflussen muss, der $\frac{c}{\vartheta_0}$ ist.

$$\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0} = \frac{1 + \frac{\lambda}{\vartheta_1}}{\vartheta_0 - \lambda}, \quad \lambda = \frac{c}{\vartheta_0} \frac{v - b}{(v + \beta)^2}.$$

Hiernach ist

$$\frac{\partial \beta_{\vartheta_1, \vartheta_0}}{\partial v} = \frac{\vartheta_0}{\vartheta_1} \frac{1}{\vartheta_0 - \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial v} = \frac{c}{\vartheta_1} \frac{1}{(\vartheta_0 - \lambda)^2} \frac{2b + \beta - v}{(v + \beta)^3}$$

und ein Maximum findet statt bei

$$v = 2b + \beta.$$

Nach der Clausius'schen Gleichung tritt also das Maximum des Spannungscoëfficienten für alle Temperaturen bei derselben Dichte ein. Dasselbe gilt selbstverständlich auch für die van der Waals'sche Gleichung, nur ist bei dieser $\beta = 0$ und

$$v = 2b.$$

Dieses Gesetz wird von Amagat's Beobachtungen anscheinend gut bestätigt, bei Kohlensäure liegt das Maximum des Spannungscoëfficienten bei allen Temperaturen zwischen den Dichten 0,00316 und 0,00250, und näher an der letzteren Dichte als an der ersteren. Aehnlich liegt bei Aethylen das Maximum bei allen Temperaturen zwischen den gleichen Dichten 0,00416 und 0,00350. Genau lässt sich die Voraussagung nicht prüfen, weil die Angaben mangeln. In dieser Hinsicht sind sich also Clausius' und van der Waals' Gleichung gleichwerthig. Die Stelle des Maximums wird aber von Clausius' Gleichung genauer getroffen als von der van der Waals'schen. Denn mit den von Clausius für Kohlensäure angegebenen Werthen für b und β erhalten wir

$$v = 2b + \beta = 0{,}002\,663,$$

was ziemlich genau den Amagat'schen Zahlen entsprechen dürfte. Dagegen ist b für Kohlensäure nach der van der Waals'schen Formel, wie wir gesehen haben, etwa 0,006, was

$$v = 0{,}012$$

ergeben würde; und selbst mit der von van der Waals für b angenommenen Zahl würde man immer noch etwa $v = 0{,}005$ erhalten. Zur weiteren Prüfung der Clausius'schen Gleichung habe ich aus den S. 363 mitgetheilten Angaben Amagat's erst die Grösse λ für alle Argumente mit Hülfe der schon benutzten Gleichung

$$\lambda = \frac{\vartheta_0 \beta_{\vartheta_1, \vartheta_0} - 1}{\beta_{\vartheta_1, \vartheta_0} + \frac{1}{\vartheta_1}}$$

berechnet und dann die Grösse

$$c = \vartheta_0 \lambda \frac{(v + \beta)^2}{v - b}.$$

Ist die in der Clausius'schen Gleichung enthaltene Abhängigkeit von v den Thatsachen entsprechend, so sollte wenigstens für alle v im gleichen Temperaturintervall eine und dieselbe Zahl herauskommen. Die nachfolgende Zusammenstellung enthält alle ermittelten Werthe des c:

Volumen	c im Temperaturintervall							
	0 bis 20°	20 bis 40°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°	100 bis 137°	137 bis 198°	198 bis 258°
0,02385	569,5	613,0	558,7	587,1	659,5	545,5	614,7	596,5
0,01636	—	583,4	595,9	571,9	615,6	568,5	624,0	439,9
0,01300	—	594,4	577,2	581,6	605,1	586,2	613,7	495,7
0,01000	—	597,8	591,8	580,7	600,7	517,2	645,9	519,4
0,00768	—	—	583,8	578,5	605,4	593,3	637,8	580,9
0,00578	—	—	574,0	628,6	596,2	595,5	643,5	605,0
0,00428	—	—	570,0	584,7	602,1	603,8	654,5	641,1
0,00316	—	—	581,3	597,8	617,5	620,2	669,8	—
0,00250	—	570,1	583,7	674,6	693,8	672,3	754,0	—
0,00200	560,5	508,1	540,6	553,5	536,3	—	—	—
0,00187	584,4	500,1	482,8	—	—	—	—	—

Trotz der bedeutenden Unregelmässigkeit, die in jeder der einzelnen Zahlenreihen herrscht, wird man doch aus ihnen schliessen müssen, dass genau die in der Clausius'schen Gleichung angenommene Abhängigkeit von v den Thatsachen nicht entspricht. Manches wird sich durch andere Wahl der Constanten — ich habe mit den Clausius'schen Constanten gerechnet — ändern. Nach Versuchen, die ich in dieser Beziehung gemacht habe, muss ich aber sagen, dass namentlich das starke Ansteigen der Zahlen unmittelbar vor der Dichte, die dem Maximum des Spannungscoëfficienten entspricht und das darauffolgende starke Abfallen nicht durch Wahl anderer Constanten fortgeschafft werden kann. Die wenigen Zahlen der ersten Spalte lassen keinen Schluss zu, die vier folgenden Spalten entsprechen der obigen Angabe, die weiteren Spalten lassen wenigstens das starke, ziemlich unvermittelte Ansteigen erkennen, das Abfallen ist in ihnen nicht enthalten, weil sie zu früh abbrechen. Indessen kann man doch sagen, dass die Clausius'sche Annahme über die Abhängigkeit der Zustandsgleichung vom Volumen praktisch bis zum Volumen 0,004 oder gar 0,003 ausreicht, und das ist eigentlich eine gewaltige Strecke hinter dem Volumen unter normalen Verhältnissen.

Um die Prüfung mit Bezug auf den Spannungscoëfficienten abzuschliessen, haben wir noch die Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle kann man jedenfalls schliessen, dass c bei höheren Dichten eine Function der

Temperatur ist, es wächst mit wachsender Temperatur. Bei niederen Dichten verlaufen die Zahlen gar zu unregelmässig, als dass man einen bestimmten Schluss wagen dürfte [1]). Die Abhängigkeit des c von der Temperatur dürfte nicht allein die untere Grenze der Temperatur betreffen, sondern auch die obere. Berechnet man nämlich für Andrews' Beobachtungen des Spannungscoëfficienten zwischen 0 und 6,3°, 0 und 64°, 0 und 100°, also immer ausgehend von der nämlichen Anfangstemperatur $\vartheta_0 = 273$, das λ, welchem das c proportional ist, so finden sich bei correspondirenden Dichten

0 bis 100°	$\lambda =$ 38,28	51,58	63,97	77,91	88,91
0 „ 64°	$\lambda =$ 38,57	52,37	64,84	78,87	90,90
0 „ 6,3°	$\lambda =$ —	52,07	63,98	—	91,92.

Die Zahlen wachsen durchschnittlich mit abnehmender Endtemperatur. Diesen Mangel der Clausius'schen Gleichung hat man schon lange erkannt, und ich habe auch schon gesagt, wie man ihm abgeholfen hat. Dass die Abhülfe eine ziemlich gute sein muss, erhellt schon daraus, dass dabei bis zu drei neue Constanten eingeführt worden sind. Ich werde später darauf noch ein wenig eingehen.

Hier habe ich weiter noch von der Abhängigkeit des Productes pv von Dichte und Temperatur zu sprechen. Wir haben

nach van der Waals:

$$pv = \frac{R\vartheta v}{v - b} - \frac{a}{v},$$

nach Clausius:

$$pv = \frac{R\vartheta v}{v - b} - \frac{Rcv}{\vartheta (v + \beta)^2}.$$

Da b positiv ist, so muss $\frac{v}{v - b} > 1$ sein, somit ist das erste Glied $\frac{R\vartheta v}{v - b}$ grösser als bei idealen Gasen. Das zweite Glied ist aber absolut positiv, und da es vom ersten abzuziehen ist, so wird hiernach pv kleiner und grösser als bei idealen Gasen sein können. Das wird, wie wir wissen, von der Erfahrung bestätigt. Suchen wir die Grenzwerthe für constante Temperatur. Sie treten ein nach van der Waals bei

$$v = \frac{b\sqrt{a}}{\sqrt{a} - \sqrt{R\vartheta b}} = \frac{b\sqrt{c}}{\sqrt{c} - \sqrt{\vartheta b}}, \quad (a = Rc).$$

[1]) Im Uebrigen scheint aus den Zahlen selbst zu folgen, dass in den Angaben Amagat's nicht Alles in Ordnung ist. Es ist eine wahre Calamität, dass man sich mit errechneten und interpolirten Zahlen plagen muss. Das raubt den Arbeiten der genannten Forscher Dreiviertel ihres Werthes. Sind doch selbst in den Rechnungen, die man controliren kann, Versehen enthalten.

Da c sehr gross und b sehr klein ist, so sind jedenfalls positive Werthe für v unter allen Umständen möglich.

Da wir ferner allen Wurzeln das nämliche Zeichen geben müssen, so wächst v mit wachsendem ϑ. Das entspricht der Erfahrung, denn nach Amagat rücken bei Kohlensäure wie bei Aethylen zwar die Minima der pv mit wachsender Temperatur nach den grösseren Drucken, aber ihre Werthe steigen stärker, als den Drucken entspricht, sie gehören also zu stets grösser werdenden v.

Die Clausius'sche Formel führt zu einer Gleichung dritten Grades für v, nämlich

$$\frac{c(v-\beta)}{\vartheta(v+\beta)^3} = \frac{\vartheta b}{(v-b)^2}.$$

Hiernach muss zunächst $v > \beta$ sein, sonst ist die Gleichung unmöglich, das stimmt mit der Erfahrung. Bildet man ferner den Differentialquotienten nach ϑ von diesem v, so ergiebt sich nach einigen leichten Reductionen

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{b\vartheta(v+\beta)^4}{c(v-b)} \cdot \frac{1}{v(2\beta+b) - \beta(2b+\beta)}.$$

Die Grösse $v(2\beta + b) - \beta(2b + \beta)$ kann selbst bei sehr hohen Drucken noch positiv sein, z. B. für Kohlensäure noch bis $v = 0{,}001$. Dementsprechende Dichten sind anscheinend noch nirgend erreicht. Die Clausius'sche Gleichung sagt also, soweit Erfahrungen vorliegen, dasselbe aus wie die van der Waals'sche, doch ist es freilich bemerkenswerth, dass nach jener für die Zunahme des v mit wachsender Temperatur, wenigstens theoretisch, eine Grenze vorhanden ist.

Für das kleinste pv giebt die van der Waals'sche Gleichung

$$pv = \frac{R\sqrt{c}}{b}\left(2\sqrt{b}\sqrt{\vartheta} - \sqrt{c}\right).$$

Setzen wir nach früheren Ermittelungen für Kohlensäure

$$R = 0{,}00369, \quad c = \frac{0{,}0139}{0{,}00369} = 3{,}77, \quad b = 0{,}0062,$$

so ergiebt sich bei

	0^0	100^0	258^0
$pv =$	0,762	1,270	1,949.

Nach Amagat sollten die Zahlen sein etwa

0,075, 0,810, 1,800.

Die Zahlen sind also sämmtlich zu gross. Sieht man jedoch die Constanten als unbekannte Grössen an und setzt hiernach

$$pv = A\sqrt{\vartheta} - B,$$

so ergeben sich aus den Beobachtungen für pv bei 0^0 und 258^0

$$A = 0{,}26453; \qquad B = +\,4{,}296.$$

Berechnet man nun damit das pv für 100°, so findet man 0,81, genau die Zahl, welche die Beobachtung ergiebt. Hiernach wäre die Formel an sich ganz gut. Nun ist

$$A = 2R\sqrt{\frac{c}{b}}, \quad B = R\frac{c}{b},$$

also sollte sein

$$\frac{A^2}{B} = 4R.$$

Man fände $R = 0{,}00408$ statt 0,00369. Für $\frac{c}{b}$ hätten wir

$$\frac{c}{b} = 4\frac{B^2}{A^2}.$$

Da die früher mit a bezeichnete Grösse $= Rc$ ist, so wäre hiernach

$$a = 4{,}296\,b.$$

Nach den hier ausgeführten Rechnungen ist

$$a = 2{,}24\,b.$$

Nach den Zahlen von van der Waals selbst

$$a = 3{,}8\,b.$$

Hiernach wäre die Uebereinstimmung mit van der Waals' Annahmen bis auf den Werth von R ganz gut. Leider können aus Gründen, die wir im nächsten Abschnitte noch kennen lernen werden, weder die hier berechneten, noch die van der Waals'schen Werthe für a und b als richtig angesehen werden. Das aber ergiebt sich, dass die van der Waals'sche Gleichung geeignet ist, den Gang von pv wenigstens bis zum Minimum qualitativ und bis zu einem gewissen Grade auch quantitativ darzustellen.

Sehr störend ist jedoch, dass b nicht grösser sein dürfte als das kleinste beobachtete Volumen. Und doch ist dieses kleinste Volumen bei 0° mit höchstens 0,0021 anzusetzen und beträgt selbst bei 100° höchstens 0,0038, während b sein sollte 0,0062, und selbst nach van der Waals noch grösser ist als 0,0021. Der Grenzgleichung für v wird man deshalb an sich wenig Bedeutung beimessen können und eigentlich dürfte diese Gleichung gar nicht für die Minima von pv in Anwendung kommen.

Die Clausius'sche Gleichung ist darin günstiger gestellt.

Dieser zufolge sollte

$$\frac{(v-\beta)(v-b)^2}{(v+\beta)^3\vartheta^2} = \frac{b}{c}$$

eine constante Grösse sein. Für die drei Temperaturen 0°, 100° und 258° findet man nach Amagat $v = 0{,}0021, 0{,}0038, 0{,}0080$. Damit wird

$$\frac{b}{c} = 817,\ 1626,\ 1763 \text{mal } 10^{-9}.$$

Die Zahlen wachsen mit wachsender Temperatur. Das kann freilich auch an der Wahl der Constanten liegen. Doch wissen wir schon, dass in der ursprünglichen Form die Clausius'sche Gleichung hinsichtlich der Abhängigkeit von der Temperatur an sich nicht recht genügt und dass deshalb Verbesserungen eingeführt sind. Für die Minima von pv nach der Clausius'schen Gleichung lässt sich ein expliciter Ausdruck nicht aufstellen. Man kann wohl Näherungsformeln angeben wie beispielsweise

$$pv = \frac{\beta \sqrt[3]{\vartheta^2 b} + b \sqrt[3]{c}}{b + \beta} \left(\frac{\vartheta}{\sqrt[3]{\vartheta^2 b}} - \frac{\sqrt[3]{c}\,(\sqrt[3]{c} - \sqrt[3]{\vartheta^2 b})}{\vartheta (b + \beta)} \right),$$

aber das hat kein ernstes Interesse.

Endlich will ich noch die Gleichungen für den Ausdehnungscoëfficienten aufstellen und untersuchen. Es ist nach van der Waals

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{1}{\frac{\vartheta v}{v - b} - \frac{2c(v - b)}{v^2}} = \frac{R}{v\left(p - \frac{Rc(v - 2b)}{v^3}\right)}.$$

Nun sahen wir, dass wenigstens nach Amagat's Versuchen (S. 365) der relative Ausdehnungscoëfficient bei gleichbleibendem Drucke mit wachsender Temperatur erst zunimmt, dann abnimmt. Nach obiger Formel kann das in der That der Fall sein, denn wenn für constantes p das $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ mit wachsender Temperatur, also auch mit wachsendem Volumen zunehmen soll, muss

$$p + \frac{Rc(v - 4b)}{v^3} < 0$$

sein.

Dieses besagt zunächst, dass v keinesfalls $> 4b$ sein darf, ja weil

$$p - \frac{Rc(v - 2b)}{v^3}$$

positiv sein muss, darf v auch nicht grösser sein als $3b$. Ein Anwachsen des relativen Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Volumen (wachsender Temperatur) kann also höchstens so lange stattfinden, als nicht v den Werth $3b$ überschritten hat. Das Maximum tritt ein für

$$p + \frac{Rc(v - 4b)}{v^3} = 0$$

und giebt

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{1}{\frac{2c}{v^2}(3b - v)}$$

bei einer Temperatur

$$\vartheta = \frac{4bc}{v^3}(v - b).$$

Die Gleichung für v ist eine solche vom dritten Grade, hat also jedenfalls eine reelle Wurzel. Diese Wurzel soll zwischen b und $3b$ liegen, positiv ist sie jedenfalls, weil das letzte Glied der Gleichung für v negativ ist, und sie ist auch die einzige reelle Wurzel. Ihr Werth beträgt

$$v = \sqrt[3]{\frac{2bRc}{p} + \sqrt[2]{\frac{4b^2R^2c^2}{p^2} + \frac{R^3c^3}{27p^3}}} + \sqrt[3]{\frac{2bRc}{p} - \sqrt[2]{\frac{4b^2R^2c^2}{p^2} + \frac{R^3c^3}{27p^3}}}.$$

Die Beobachtungen von Amagat scheinen diese Voraussetzungen zu bestätigen, doch ist hierüber Gewissheit nicht zu erlangen, weil nicht bekannt ist, welcher Werth für b anzusetzen ist. Ist es der hier abgeleitete, so findet sich die obere Grenze für v (nämlich etwa 0,02) eingehalten, aber die untere Grenze wird unterschritten. Nimmt man den von van der Waals angegebenen, so werden beide Grenzen nicht eingehalten. Ueberhaupt kann auch danach b keine Constante sein, und wir müssen uns mit der Einsicht begnügen, dass die van der Waals'sche Gleichung ein Anwachsen und darauf folgendes Abnehmen des relativen Ausdehnungscoëfficienten mit wachsender Temperatur unter Umständen zulässt.

Auch mit wachsender Dichte soll der relative Ausdehnungscoëfficient bei constanter Temperatur erst zunehmen und dann abnehmen. Die Bedingung hierfür nach der van der Waals'schen Gleichung ist

$$\frac{\vartheta b}{(v-b)^2} - \frac{2c(v-2b)}{v^3} \gtrless 0.$$

Hiernach kann zunächst, so lange $v < 2b$ ist, der relative Ausdehnungscoëfficient, wenn man bei gleichbleibender Temperatur in Richtung fallender Drucke fortschreitet, nur wachsen. Er wächst auch noch darüber hinaus.

Ein Maximum tritt ein für

$$v^3 + \frac{8b}{\frac{b}{c}\vartheta - 2}v^2 - \frac{10b^2}{\frac{b}{c}\vartheta - 2}v + \frac{4b^3}{\frac{b}{c}\vartheta - 2} = 0.$$

Da eine reelle Wurzel sicher vorhanden ist (die beiden anderen sind imaginär), so wäre dieses Maximum mathematisch möglich, damit es auch physikalisch möglich ist, muss diese Wurzel positiv sein. Hierzu ist erforderlich, dass

$$\vartheta < 2\frac{c}{b}$$

ist. Also besteht ein solches Maximum nicht für beliebige Temperaturen, die Temperaturen dürfen vielmehr den Werth $2\frac{c}{b}$ nicht überschreiten. Da c in der van der Waals'schen Gleichung zwischen 2 und 3 liegt, so dürfte für Kohlensäure, wenn man für b den Werth von van der Waals annimmt, ϑ höchstens 2000, und wenn man den hier benutzten ansetzt, ϑ höchstens etwa 600, genauer 273 + 320° C. sein. Amagat's Beobachtungen gehen nicht bis zu so hohen Temperaturen, soweit sie reichen, bestehen Maxima jedenfalls, wie solche die van der Waals'sche Gleichung voraussagt. Ob auch die Voraussage einer Grenze für diese Maxima den Thatsachen entspricht, lässt sich nicht prüfen. Für den absoluten Ausdehnungscoëfficienten haben wir

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{R}{p - \frac{Rc(v-2b)}{v^3}}.$$

Nach Amagat verhält sich dieser aber hinsichtlich der Temperatur fast ganz so wie der relative Ausdehnungscoëfficient. Der Formel zufolge würde er mit wachsendem v bei constantem p so lange ansteigen als

$$-\frac{2Rc(v-3b)}{v^4} > 0$$

ist, wiederum also müsste $v < 3b$ sein, wie im voraufgehenden Falle. Die gleiche Hauptbedingung gilt also für beide Coëfficienten, eine weitere Bedingung besteht aber in diesem zweiten Falle nicht. Die Maxima würden eintreten für $v = 3b$, und sein

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{R}{p - \frac{Rc}{27b^2}} = \frac{2b}{\vartheta} \cdot \frac{1}{1 - \frac{8c}{27\vartheta b}}.$$

Sofern b eine Constante ist, müssen also die Maxima immer auf die nämliche Dichte fallen und zwar auf eine, die, wie wir noch sehen werden, auch in anderer Hinsicht von grosser Bedeutung ist, es ist die sogenannte kritische Dichte, im Falle die van der Waals'sche Formel richtig ist (s. Abschn. 51). Dürfen wir spätere Angaben voraufnehmen, so würde also die van der Waals'sche Zustandsgleichung den Satz ergeben:

Die absolute Ausdehnung eines Gases erreicht bei wachsender Temperatur immer für die nämliche Dichte ein Maximum und zwar für diejenige, welche das Gas im kritischen Zustande hat.

Auf diese sehr interessante Consequenz ist wohl noch nicht hingewiesen worden. Aus Experimenten selbst wäre zu schliessen (S. 416), dass dieses v für Kohlensäure gleich 0,00445 ist. Ungefähr stimmt das auch mit Amagat's Angaben, wenngleich diesen zufolge der

Grenzwerth für v mit wachsender Temperatur nicht constant bleibt, sondern anscheinend abnimmt. Doch ist zu beachten, dass diese angenäherte quantitative Uebereinstimmung sich auf die aus anderen Versuchen entnommene Zahl für b bezieht. Aus van der Waals' Zustandsgleichung selbst würde sogar mit dem von ihm festgestellten Werth für b ein viel zu hoher Werth für den Grenzwerth resultiren. Abermals ein Beweis, wie gut die van der Waals'sche Theorie qualitative und wie nur ungenau sie quantitative Anwendung zulässt.

Die Clausius'sche Gleichung führt zu sehr complicirten Formeln. Zunächst haben wir

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \frac{\dfrac{R}{v-b} + \dfrac{Rc}{\vartheta^2(v+\beta)^2}}{\dfrac{R\vartheta}{(v-b)^2} - \dfrac{2Rc}{\vartheta(v+\beta)^3}} = \frac{\dfrac{R}{v-b} + \dfrac{Rc}{\vartheta^2(v+\beta)^2}}{\left(p + \dfrac{Rc}{\vartheta(v+\beta)^2}\right)\dfrac{1}{v-b} - \dfrac{2Rc}{\vartheta(v+\beta)^3}}.$$

Da im Zähler alle Grössen positiv sind, so nimmt dieser Zähler ab mit wachsender Temperatur, indem zugleich bei constantem Druck das Volumen wächst. Im Nenner nehmen beide Glieder mit wachsender Temperatur ab, da aber eines von dem anderen abzuziehen ist, lässt sich zunächst nichts über das Endergebniss voraussagen. Schreiben wir aber den Nenner in der Form

$$\frac{p}{v-b} + \frac{Rc}{\vartheta(v+\beta)^3}\,\frac{2b+\beta-v}{v-b},$$

so sieht man, dass derselbe stets positiv ist und stetig fällt, so lange $v < 2b + \beta$ ist, ist $v = 2b + \beta$ geworden, so wird

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{R}{p}\left(1 + \frac{c}{4\vartheta^2(b+\beta)}\right) = \frac{b+\beta}{\vartheta}\,\frac{1 + \dfrac{c}{4\vartheta^2(b+\beta)}}{1 - \dfrac{c}{4\vartheta^2(b+\beta)}}.$$

Wächst v über $2b + \beta$ hinaus, so wird im Nenner ein Glied negativ und nun kann der Nenner mit wachsendem ϑ noch rascher abnehmen als zuvor und er kann sogar Null werden, wenn

$$p + \frac{Rc}{\vartheta(v+\beta)^3}(2b + \beta - v) = 0$$

ist. Wir werden gleich im nächsten Absatze einen Zustand kennen lernen, für welchen die obige Gleichung nach Clausius' Theorie erfüllt ist, es ist der nämliche, für welchen nach van der Waals' Gleichung die Beziehung

$$p + \frac{Rc(2b - v)}{v^3} = 0$$

erfüllt ist. In diesem besonderen Zustande ist, weil der Zähler im Ausdruck für $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ endlich bleibt, $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \infty$. Die vorstehenden Gleichungen scheinen aber, da sie immer mindestens zwei Variabele enthalten, eine unendliche Reihe solcher Zustände anzuzeigen. Es ist darum von Interesse, sie näher zu untersuchen. Ich nehme dazu die einfachere van der Waals'sche, die Clausius'sche wird genau in der nämlichen Weise behandelt werden. Wir haben geordnet

$$v^3 - \frac{Rc}{p} v + \frac{2Rcb}{p} = 0.$$

Als Gleichung dritten Grades giebt sie jedenfalls eine reelle Wurzel. Entscheidend ist die Grösse

$$\frac{R^2 c^2 b^2}{p^2} - \frac{R^3 c^3}{27 p^3} = \frac{R^2 c^2}{p^2}\left(b^2 - \frac{Rc}{27p}\right).$$

Ist p so gross, dass $b^2 - \frac{Rc}{27p}$ positiven Werth hat

$$\left(p > \frac{Rc}{27 b^2}\right),$$

so besitzt die Gleichung zwei complexe Wurzeln und eine reelle Wurzel, und da diese letztere negativ ist, scheidet dieser Fall ganz aus. Es muss also schon

$$p \leqq \frac{Rc}{27 b^2}$$

sein, alsdann sind drei reelle Wurzeln vorhanden, von denen zwei positiv sein müssen und eine negativ ist. Letztere scheidet wieder aus. Wir hätten dann aber bei gleichem Werthe von p zwei Reihen von Werthen für v, für welche der Ausdehnungscoëfficient immer denselben unendlichen Betrag annehmen würde. An sich unmöglich dürfte ein derartiges Verhalten der Substanzen nicht sein, als unwahrscheinlich müsste es aber von vornherein erklärt werden. Sollen aber beide Reihen zusammenfallen, so müssen die beiden positiven Wurzeln gleich sein, und das giebt

$$b^2 = \frac{Rc}{27p}$$

oder

$$p = \frac{Rc}{27 b^2}, \quad v = 3b,$$

und zufolge der Zustandsgleichung

$$\vartheta = \frac{8}{27}\frac{c}{b}.$$

Dann ist überhaupt nur ein Zustand vorhanden, in welchem $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \infty$ ist, eben der schon früher genannte kritische.

Für die Clausius'sche Gleichung haben wir nur v mit $v + \beta$, b mit $b + \beta$ und c mit $\frac{c}{\vartheta}$ zu vertauschen, da dann die Bedingungsgleichung für $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \infty$ in die van der Waals'sche übergeht, demnach ist

$$p = \frac{Rc}{27\vartheta(b+\beta)^2}, \quad v + \beta = 3(b+\beta), \quad \vartheta^2 = \frac{8c}{27(b+\beta)}.$$

Wir werden diesen Gleichungen, wie gesagt, im nächsten Abschnitte wieder begegnen, erhalten haben wir sie hier aus der Bedingung, dass $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ unendlich werden kann in Verbindung mit der, dass dieses nur für eine Reihe von Zuständen geschehen könne, woraus sich fand, dass dieses überhaupt nur für einen Zustand stattfindet.

Wenn v den Werth $3b + 2\beta$ überschritten hat, ist der Nenner in dem Ausdrucke für $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ wieder von Null verschieden, selbst wenn er für $v = 3b + 2\beta$ Null gewesen sein sollte. Negativ braucht er dabei keineswegs geworden zu sein und ist es auch nicht, wie man leicht einsieht, wenn man den Nenner in der Form

$$p + \frac{Rc(3b + 2\beta - v)}{\vartheta(v+\beta)^3} - \frac{Rc(b+\beta)}{\vartheta(v+\beta)^3}$$

schreibt und beachtet, dass, während das dritte Glied mit wachsendem ϑ weiter fällt, das zweite Glied zu beiden Seiten von $v = 3b + 2\beta$ noch deshalb besonders klein ist, weil eben $3b + 2\beta - v$ sehr klein ist, so dass es zu beiden Seiten aus diesem Grunde als unendlich klein angesehen werden kann. Der Werth von $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ für $v = 3b + 2\beta$ wird

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = 2\,\frac{b+\beta}{\vartheta}\,\frac{1 + \frac{2c}{9\vartheta^2(b+\beta)}}{1 - \frac{8c}{27\vartheta^2(b+\beta)}}.$$

Indessen stellt diese Formel ein Maximum nicht etwa allgemein dar, denn für $v = 3b + 2\beta$ wird

$$\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p\right]_p = 0$$

nur für den Fall, dass auch

$$\vartheta^2 = \frac{8c}{27(b+\beta)}$$

ist, also für den besonderen Zustand, den wir oben als kritischen bezeichnet haben. Die allgemeine Bedingung für das Maximum von $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ mit Anwachsen der Temperatur, also auch des Volumens ist ziemlich verwickelt, man bekommt zunächst nach einigen Reductionen

$$\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p\right]_p = \frac{2cN^{-1}}{\vartheta^2(v-b)(v+\beta)^3}\left\{\vartheta\frac{3b+2\beta-v}{v+\beta}\left(\frac{1}{v-b}+\frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right)^2 - \left(2-\frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)}\right)\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right)\right\},$$

woselbst

$$N = \left(\frac{1}{v-b}+\frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right)\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2}-\frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right)^2$$

ist. Der dritte Factor im ersten Gliede der Klammer und ebenso der zweite im zweiten sind unter allen Umständen positiv, der erste Factor des zweiten Gliedes kann überhaupt nur positiv sein, und da auch N positiv ist, so kann $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ mit wachsendem v bei constantem p nur zunehmen, wenn $v < 3b + 2\beta$ ist, wie schon früher erwähnt. Zugleich zeigt sich, dass $v = 3b + 2\beta$ die obere Grenze ist, über die v nicht hinausgehen darf, ohne dass sofort der absolute Ausdehnungscoëfficient abnimmt. Ferner ist zu ersehen, dass ein Maximum dieses Coëfficienten für $v = 3b + 2\beta$ nur stattfindet, wenn zugleich

$$\frac{\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3} = 0,$$

der Ausdehnungscoëfficient also unendlich ist. Für alle anderen Maxima ist v kleiner als $3b + 2\beta$ und zwar hat es für jedes dieser Maxima einen besonderen Werth. Das bedeutet der van der Waals'schen Gleichung gegenüber, welche, wie wir gesehen haben, für alle Maxima denselben Werth des v verlangt hatte, eine Verbesserung, denn thatsächlich treten die Maxima bei wachsender Temperatur zu immer kleineren v auf (weil die Drucke stärker wachsen). Die Bedingung für das Maximum selbst ist

$$0 = \vartheta\frac{3b+2\beta-v}{v+\beta}\left(\frac{1}{v-b}+\frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right)^2 - \left(2-\frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)}\right)\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2}-\frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right).$$

Man kann aus derselben auch ableiten, ob eine untere Grenze des v besteht, unterhalb deren Maxima nicht mehr vorhanden sind. Nach einigen Transformationen findet man nämlich, dass die obige Gleichung auch übergeführt werden kann in

$$0 = -\frac{(v-b)\vartheta}{(v+\beta)}\left(\frac{c^2}{\vartheta^4(v+\beta)^4}+\frac{1}{(v-b)^2}\right) + \frac{c}{\vartheta(v-b)^2(v+\beta)^3}[3(\beta+v)^2-2(\beta+b)^2].$$

Da absolut das erste Glied positiv ist und ebenso der erste Factor des zweiten Gliedes, so kann die Gleichung nur erfüllt werden, wenn der zweite Factor des zweiten Gliedes gleichfalls positiv ist, somit muss sein

$$\sqrt{3}\,(\beta+v) > \sqrt{2}\,(\beta+b).$$

Diese Beziehung aber ist immer erfüllt, weil ja $v > b$ sein muss.

Wir untersuchen nun für die Clausius'sche Gleichung die Abhängigkeit des absoluten Ausdehnungscoëfficienten vom Volumen, wenn die Temperatur constant gehalten wird, der Druck also anwächst oder abnimmt.

Unendlich wird $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ für denselben Zustand, für den es mit wachsendem ϑ über alles Maass hinauswächst, das gilt ebenso für die van der Waals'sche Gleichung, sonst haben wir allgemein

$$\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p\right]_\vartheta =$$

$$\frac{\left(\frac{2\vartheta}{(v-b)^3}-\frac{6c}{\vartheta(v+\beta)^4}\right)\left(\frac{1}{v-b}+\frac{c}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right)-\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2}-\frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right)\left(\frac{1}{(v-b)^2}+\frac{2c}{\vartheta^2(v+\beta)^3}\right)}{\left(\frac{\vartheta}{(v-b)^2}-\frac{2c}{\vartheta(v+\beta)^3}\right)^2}.$$

Beide Factoren des zweiten Gliedes im Zähler sind positiv, positiv ist auch der zweite Factor des ersten Gliedes, somit kann $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ bei constanter Temperatur mit wachsendem Drucke zunehmen, wenn entweder

$$\frac{2\vartheta}{(v-b)^3}-\frac{6c}{\vartheta(v+\beta)^4} < 0$$

ist, oder wenn diese Grösse zwar grösser als Null ist, aber das erste Glied des Zählers absolut kleiner ist als das zweite. Nun lässt sich der Zähler auch schreiben

$$\vartheta\left(\frac{1}{(v-b)^4}-\frac{2c^2}{\vartheta^4(v+\beta)^6}\right)+\frac{2c}{\vartheta(v-b)(v+\beta)^2}\left(\frac{1}{(v-b)^2}-\frac{3}{(v+\beta)^2}\right).$$

Das erste Glied ist positiv, wie leicht einzusehen, der Zeichenwechsel hängt also davon ab, ob

$$\frac{1}{(v-b)^2} - \frac{3}{(v+\beta)^2}$$

positiv oder negativ sein kann. Diese Grösse ist stets positiv, sofern

$$v < \frac{\sqrt{3}\,b+\beta}{\sqrt{3}-1}$$

ist. So lange also nimmt der absolute Ausdehnungscoëfficient bei constanter Temperatur mit abnehmendem Drucke (wachsendem Volumen) sicher zu, darüber hinaus wird er noch weiter zunehmen, dann aber abnehmen. Für Kohlensäure beträgt der Grenzwerth von v, unterhalb dessen man in Richtung des abnehmenden Druckes fortschreitend jedenfalls keine Abnahme des absoluten Ausdehnungscoëfficienten treffen soll, etwa 0,0035. Das entspricht auch Amagat's Versuchen. Bemerkenswerth ist, dass diese Grenze nicht von der Temperatur abhängt.

Setzen wir

$$1 - \frac{p(v-b)}{R\vartheta} = \frac{c(v-b)}{\vartheta^2(v+\beta)^2} = \lambda,$$

so können wir die Bedingung für das Maximum schreiben

$$0 = \frac{1}{2}\left(\frac{v+\beta}{v-b}\right)^2 (1+2\lambda) - \lambda(3+\lambda).$$

Hieraus folgt

$$\lambda = \frac{c(v-b)}{\vartheta^2(v+\beta)^2} = -\frac{1}{2}\left[3 - \left(\frac{v+\beta}{v-b}\right)^2\right] \pm \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{v+\beta}{v-b}\right)^2 + \frac{1}{4}\left[3 - \left(\frac{v+\beta}{v-b}\right)^2\right]^2}.$$

Die Wurzeln der Gleichung sind reell und eine dieser Wurzeln ist auch positiv, also ist die Bedingung immer erfüllbar und folglich giebt es stets ein Maximum für den absoluten Ausdehnungscoëfficienten bei constanter Temperatur und variabelem Drucke, wie das auch alle Versuche von Amagat dargethan haben. In dem Grenzfalle

$$v = \frac{\sqrt{3}\,b+\beta}{\sqrt{3}-1},$$

den wir schon kennen, ist

$$\frac{c(v-b)}{\vartheta^2(v+\beta)^2} = \frac{v+\beta}{v-b}\,\frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$$

oder

$$\frac{c}{\vartheta^2} = \frac{3}{\sqrt{2}}\,\frac{\sqrt{3}\,(b+\beta)}{\sqrt{3}-1} \text{ etwa } 5(b+\beta), \quad \vartheta^2 = \frac{\sqrt{2}}{3}\,\frac{\sqrt{3}-1}{\sqrt{3}(b+\beta)}\,c \text{ etwa } \frac{c}{5(b+\beta)}.$$

Aber ein solcher Zustand ist unmöglich, denn dann würde der Druck also

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b}\left(1 - \frac{c(v-b)}{\vartheta^2(v+\beta)^2}\right) = \frac{R\vartheta}{v-b}\left(1 - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\right)$$

negativ sein, was für Zustände, wie wir sie hier betrachten (abgesehen von Umständen, bei welchen Flächenkräfte mitwirken), keinen Sinn hat. Es giebt also keinen Zustand, bei dem das Maximum des Ausdehnungscoëfficienten gerade auf den hervorgehobenen Grenzwerth von v fiele. Amagat's Versuchsreihen enthalten freilich Angaben in so tiefen Temperaturen, wie sie durch die obige Formel

$$\vartheta^2 = \frac{c}{5\,(b+\beta)}$$

angezeigt werden, nicht (die Temperaturen betrügen für Kohlensäure — 171° C. und weniger); soweit die Versuche reichen, ist das Volumen, wie die Formeln für das Maximum des Ausdehnungscoëfficienten es verlangen, stets grösser als jener Grenzwerth.

Ehe ich nun die Prüfung der van der Waals'schen und Clausius'schen Gleichung fortsetze, und zwar für denjenigen Zustand der Gase, der hier bereits hat Erwähnung finden müssen, sind noch einige Bemerkungen zu machen, die zunächst sich allein auf die van der Waals'sche Gleichung beziehen, dann aber auf die Clausius'sche übergehen und die Betrachtungen eben jenes kritischen Zustandes vorbereiten.

Wie schon dargethan, hat van der Waals seine Gleichung aus dem Virialprincip abgeleitet. Nun giebt aber dieses Princip thatsächlich die van der Waals'sche Gleichung gar nicht in der von ihrem Erforscher gewählten Form, sondern, wie schon Lorentz gefunden hat, in der S. 367 unter 1_2) angeführten:

$$R\vartheta\left(1 + \frac{b}{v}\right) = \frac{3}{2}\left(p + \frac{a}{v^2}\right)v.$$

Nur indem man rechts und links durch $1 + \frac{b}{v}$ dividirt und dabei höhere Potenzen von $\frac{b}{v}$ als die erste vernachlässigt, kommt man zu der van der Waals'schen Gleichung. Letztere ist also eine Näherungsgleichung auch in dem Sinne, als bei ihrer Aufstellung Glieder fortgelassen sind, die dem Ausgangsprincip zufolge vorhanden sein müssen. Das ist aber aus zwei Gründen von Bedeutung. Erstens ist $\frac{b}{v}$ nur für grosse v, also bei geringen Drucken eine kleine Grösse. Wird das Gas mehr und mehr comprimirt, so nimmt v mehr und mehr ab und $\frac{b}{v}$ nimmt mehr und mehr zu, die Fehler, welche die Vernachlässigung

der höheren Potenzen dieser Grösse bewirkt, wachsen stetig. Sonderbar muss es nun berühren, zu sehen, dass die Näherungsgleichung der Erfahrung viel besser entspricht als die dem Princip zufolge strengere. Es genügt allein schon, wenn darauf hingewiesen wird, dass der obigen dem Virialprincip eigentlich entsprechenden van der Waals'schen Gleichung zufolge pv bei constanter Temperatur sich immer nur in einem Sinne ändern könnte, was der Erfahrung unmittelbar widerspricht. Man muss hieraus schliessen, dass durch die Vernachlässigungen der Einfluss von anderen Gliedern, die das Virialprincip in genauerer Anwendung noch ausserdem fordern würde, zum Theil neutralisirt ist. An der Sache selbst wird dadurch aber nichts geändert. Darauf muss auch des Folgenden wegen hingewiesen werden.

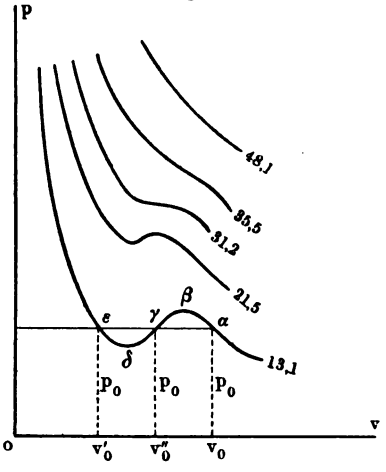
Nämlich die van der Waals'sche Gleichung ist nach v vom dritten Grade. Dazu ist sie aber nur durch die oben erwähnte Vernachlässigung geworden. Die Gleichung von van der Waals, wie sie eigentlich dem Virialprincip entspricht, ist gar nicht vom dritten Grade, sondern vom zweiten Grade nach v. Die Gleichung dritten Grades ist also wie durch einen Zufall zum Vorschein gekommen. Clausius hat in seiner Abänderung der van der Waals'schen Gleichung den dritten Grad für v beibehalten. Das Obige lehrt aber, dass diesem Umstande keineswegs eine physikalische Nothwendigkeit innewohnen muss. Es ist durchaus möglich, dass die Zustandsgleichung von anderem Grade nach v ist als vom dritten.

Nun hat man in folgender Weise geschlossen: Eine Gleichung vom dritten Grade hat immer mindestens eine reelle Wurzel, also repräsentirt die van der Waals'sche Gleichung immer mindestens einen wirklichen Zustand, und nur einen, wenn sie zufolge der betreffenden Werthe, welche p und ϑ haben, nur einen reellen Werth für v angiebt, die anderen Werthe imaginär sind. Der Zustand kann je nach dem Werthe, der für v aus der Gleichung folgt, ein flüssiger oder ein gasförmiger sein. Sind aber die Werthe von p und ϑ so geartet, dass v drei reelle Werthe hat, so kann die Substanz als Flüssigkeit wie als Gas bestehen, von den beiden äussersten Werthen von v gehört alsdann einer der Substanz im flüssigen, der andere im gasförmigen Zustande an. Aber der mittlere dritte? welchem Zustande entspricht dieser? Physikalisch keinem, weil für ihn eine physikalische Unmöglichkeit resultiren würde. So lautete die Antwort. Das gilt für die Clausius'sche Gleichung in gleicher Weise wie für die van der Waals'sche.

Um hierüber zu klareren Vorstellungen zu gelangen, stellen wir in der Fig. 5 (a. f. S.) Isothermen für die Temperaturen 13,1, 21,5, 31,2, 35,5, 48,1° C. dar, die der Leser nach Belieben als nach der van der Waals'schen oder der Clausius'schen Gleichung gezeichnet ansehen kann, da es uns auf genaue Wiedergabe hier nicht ankommt. Betrachten wir nun die Isotherme für 13,1°. Die Curve läuft von

rechts für grosse v und kleine p beginnend nach links und stellt zunächst noch den Zustand des Gases Kohlensäure bei 13,1° dar. Drückt man das Gas unter Wahrung seiner Temperatur zusammen, bis man das Volumen v_0 und den Druck p_0 (die wir später noch kennen lernen werden) erreicht hat, so beginnt das Gas sich zu verflüssigen. Die Coordinaten p_0, v_0 entsprechen dem Punkte α auf der Curve. Absolut nichts in dem Gange der Curve verräth, dass nunmehr ihre Gültigkeit eigentlich aufhört. Comprimirt man nämlich das Gas noch weiter, so tritt keine Drucksteigerung[1]) ein, sondern nur weitere Verflüssigung. Auch die Dichte des Gases bleibt immer dieselbe. Die Flüssigkeit, die nun aus der gasförmigen Kohlensäure entsteht, hat eine andere Dichte, also ein anderes specifisches Volumen, als das Gas Kohlensäure, nämlich die durch die Abscisse v_0' dargestellte, aber auch diese ist immer constant. Nur das Volumen von Dampf und Flüssigkeit zusammen ändert sich fortwährend und wird immer kleiner, jedoch lediglich, weil immer mehr Dampf in Flüssigkeit übergeht und Flüssigkeit eben eine grössere Dichte bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke hat als der Dampf. Ist alle Kohlensäure flüssig geworden, so sind wir beim Punkte ε angelangt, weil jetzt Gas nicht mehr da ist, und nun beginnt bei weiterer Compression der Druck wieder zu steigen. Also was wir eigentlich von der Isotherme haben, ist das Stück rechts von α und links von ε. Dazwischen existirt überhaupt nichts oder höchstens die gerade Linie $\alpha\varepsilon$, welche nichts weiter besagt, als dass während des ganzen Ueberganges der Kohlensäure aus Gas in Flüssigkeit eine Drucksteigerung nicht stattfindet, es findet auch weder für das Gas noch für die Flüssigkeit eine Dichteänderung statt. Diese geschieht nur, indem das Gas in Flüssigkeit übergeht, also eigentlich nur an der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit.

Fig. 5.



Indem man jedoch mit allen Zwischenwerthen des specifischen Volumens zwischen dem Werthe für das Gas und dem für die Flüssigkeit so operirt, als ob sie im Gase thatsächlich vorhanden wären (was sie allgemein nicht sind [2]), kann man aus der Zustandsgleichung für 13,1°

[1]) Von den thatsächlich vorhandenen Abweichungen von diesem Verhalten darf abgesehen werden.

[2]) Wenigstens nicht, wenn man von Flächenkräften abstrahirt.

die zugehörigen Werthe für p ermitteln; diese sind alle von einander verschieden. Zeichnet man mit ihnen als Ordinaten und mit den v als Abscissen die Curve von α weiter, so erhält man das geschlängelte Stück α, β, γ, δ, ε. Als Isotherme existirt dieses Stück nicht, denn p bleibt ja für Gas und Flüssigkeit und v für das Gas und ebenso für die Flüssigkeit ungeändert. Dieses Curvenstück ist also rein ideell. Thatsächlich hört die Curve bei α auf und beginnt bei ε wieder. Dass auch die Constanten für die beiden Curvenstücke nicht dieselben sind, kann man aus den von van der Waals selbst nach Andrews' Beobachtungen berechneten Werthen für b ersehen. Für das Stück rechts von α, also für Kohlensäure als Gas, ist bei

$$v = 0{,}013\,764; \quad 0{,}013\,036; \quad 0{,}012\,933$$
$$b = 0{,}002\,42; \quad 0{,}002\,34; \quad 0{,}002\,39$$

im Durchschnitt der sehr gut übereinstimmenden Zahlen

$$b = 0{,}002\,38.$$

Dagegen ist für das Stück links von ε, also für Kohlensäure als Flüssigkeit, bei

$v = 0{,}002\,264\,7$; $0{,}002\,223\,4$; $0{,}002\,182\,2$; $0{,}002\,093\,7$; $0{,}002\,052\,7$
$b = 0{,}001\,663$; $0{,}001\,643$; $0{,}001\,627$; $0{,}001\,585$; $0{,}001\,565$

im Durchschnitt der wieder sehr gut übereinstimmenden Zahlen

$$b = 0{,}001\,617,$$

also erheblich kleiner als der frühere Betrag. Selbst wenn man von dem Umstande, dass in der zweiten Reihe der Werthe für b die Beträge systematisch mit abnehmendem Volumen abnehmen (was früher auch für den gasförmigen Zustand festgestellt worden ist), keine Notiz nehmen wollte, kann man doch nichts Anderes schliessen, als dass zwar die Form der Zustandsgleichung durch den Uebergang hindurch gerettet wird, dass aber die Constanten nicht erhalten bleiben, sondern im flüssigen Zustande andere sind als im gasförmigen.

Genau das Nämliche lehren die Zahlen für b, die van der Waals aus den Beobachtungen von Andrews für andere Temperaturen ableitet, immer sind für den flüssigen Zustand alle Werthe von b kleiner als für den gasförmigen, so bei 21,5° ist $b = 0{,}00241$ im gasfömigen und 0,001 793 im flüssigen Zustande[1]).

Der Leser erkennt auch in der Isotherme für 13,1° die drei reellen Wurzeln für v der van der Waals'schen und Clausius'schen Zustandsgleichung, sie sind für die Ordinate p_0 angegeben und bedeuten die Abscissen v_0, v_0' und die dazwischen liegende v_0''. Die beiden ersten entsprechen physikalischen Verhältnissen, die dritte v_0'' ist physikalisch nicht nachweisbar, einfach weil das ganze Curvenstück zwischen α und ε physikalisch nicht nachweisbar ist. Es deutet in dem Theile

[1]) l. c., S. 81.

$\beta\gamma\delta$ sogar physikalisch unmögliche Zustände an, weil in diesem Theile einem abnehmenden Drucke (die Curve fällt zur Abscissenaxe) ein abnehmendes Volumen (die Curve nähert sich der Ordinatenaxe) entsprechen würde. Wie man die Theile $\alpha\beta$ und $\delta\varepsilon$ zu deuten versucht hat, wird später erhellen. Ebenso komme ich später auf die anderen Isothermen zu sprechen.

Nun hat man von je den Hauptwerth der van der Waals'schen Entwickelungen darin gesehen, dass eine Gleichung den Zustand der flüssigen und der gasförmigen Substanzen umfassen sollte. Ist diese Bedeutung vom Standpunkte des Virialpincipes richtig? Doch nicht; die Form der Gleichung kann für beide Zustände bestehen und wird wohl auch für beide bestehen. Die sogenannten „Constanten" aber können alle oder zum Theil für den einen Zustand ganz andere sein, wie für den anderen und sind es auch thatsächlich. Das hindert nicht, dass sie ihre Werthe continuirlich ändern. Während des Ueberganges wird aber die Continuität der beiden Zustandsgleichungen durch eine Zwischengleichung vermittelt, welche nur zwei Variabele enthält. Eigentlich ist das auch der Standpunkt, auf dem van der Waals steht, denn, wenn man die Zustandsgleichungen von Gas und Flüssigkeit durch die zugehörigen Formeln selbst verbunden hat, so hat doch wohl Niemand dieser Verbindung Realität zugeschrieben. Und wer wollte — auch ganz abgesehen von dem Nachweise, der für die dem Virialprincip genau entsprechende van der Waals'sche Gleichung in ganz derselben Weise zu erbringen ist, wie für die gewöhnliche, dass nicht einmal für ein Gas die Grössen a und b immer dieselben Werthe haben können — behaupten, dass für Wasser unter gewöhnlichen Verhältnissen eine Zustandsgleichung mit den nämlichen Constanten wie für Wasserdampf bestehe. Es wäre nach der Bedeutung, welche wir diesen Constanten haben zuschreiben müssen, wider alle Erwartung, wenn dem so wäre, denn kaum kann man sich den Uebergang eines Gases in eine Flüssigkeit anders als durch Anlagerung von Molekeln an Molekel vorstellen, wodurch schon die Constanten a und b sich ändern müssen. Aber eigentlich wissen wir nicht, wie dieser Uebergang zu Stande kommt, setzt man die Zustandsgleichung über diesen Uebergang hinweg, so setzt man thatsächlich nur die Zustandsgleichung des Gases fort.

49. Kritische Temperatur, kritischer Druck und kritische Dichte der Gase und Flüssigkeiten.

Andrews hat die überraschende Entdeckung gemacht, dass Gase sich in Flüssigkeiten durch Druckvermehrung nur dann überführen lassen, wenn ihre Temperatur eine gewisse für jedes Gas von seiner Beschaffenheit abhängige Höhe nicht überschreitet. Oberhalb dieser Temperatur ist ein Gas unter allen Drucken ein Gas, unterhalb der-

selben kann es in eine Flüssigkeit comprimirt werden. Man nennt diese Temperatur die kritische Temperatur. Hat ein Gas gerade diese kritische Temperatur und comprimirt man es, so gelangt man bei einem gewissen Drucke zu einem Zustande, bei welchem sich nicht mehr entscheiden lässt, ob man es mit einem Gase oder einer Flüssigkeit zu thun hat. Die ganze Substanz ist homogen und wenn man den Druck vermehrt, geht die ganze Substanz auf einmal in eine Flüssigkeit über. Man nennt diesen Druck, bei welchem unter der kritischen Temperatur die Substanz ebenso gut als Flüssigkeit wie als Gas angesprochen werden kann, den kritischen Druck. Das zugehörige specifische Volumen heisst das kritische Volumen. Umgekehrt kann man sagen, keine Flüssigkeit kann oberhalb der kritischen Temperatur und unterhalb der kritischen Dichte als Flüssigkeit bestehen.

Wenn man ein Gas unterhalb der kritischen Temperatur comprimirt, gelangt man zu einem Punkte, wo eine weitere Compression keine Druckvermehrung bewirkt, sondern nur noch Verflüssigung des Gases. Das specifische Volumen des Gases bleibt ungeändert, wenn auch seine Menge durch den Uebergang in eine Flüssigkeit abnimmt. Je höher die Temperatur ist, desto mehr ist das Volumenintervall eingeschränkt, für welches der Druck constant bleibt, wo also Verflüssigung eintritt. Sowie die kritische Temperatur überschritten ist, finden sich keine zwei Volumina mehr, für welche gleicher Druck bestände.

Am besten ist dieses Verhalten der Gase aus der auf S. 364 angegebenen Tabelle zu ersehen, sie gilt für Kohlensäure. Die Drucke sind in Atmosphären, die Volumina in Einheiten des Volumens bei 0° und dem Druck einer Atmosphäre gemessen.

Man sieht, wie für die Temperatur 0° vom Volumen 0,01636 bis zu dem 0,00250 immer der nämliche Druck 34,4 Atmosphären geherrscht hat, das heisst während die Gasmenge durch Verflüssigung abnahm, ist der Druck constant geblieben, die Compression hat nur Verflüssigung bewirkt. Die Flüssigkeit besass zuletzt das Volumen 0,0025 und nun begann bei weiterer Compression der Druck sehr stark zu steigen. Aehnlich ist das Verhalten bei 10 und 20°, im ersten Falle ist der constante Druck 44,4, im zweiten 56,4. Der Unterschied zwischen dem Volumen des Gases unmittelbar vor der Verflüssigung und der Flüssigkeit unmittelbar nach der Verflüssigung ist im ersten Falle 0,0105, im zweiten 0,0064, also bedeutend kleiner. Bei 30° entsprechen die gleichen Drucke, 70,7, dem Volumen des Gases bezw. der Flüssigkeit 0,00578 und 428. Hier ist die Volumendifferenz nur noch 0,00150. Bei 40° und vollends den anderen Temperaturen sind gleiche Drucke nicht mehr zu finden. In der That ist die kritische Temperatur der Kohlensäure nach Amagat's Versuchen, mit denen andere ausgezeichnet stimmen, 31,35° C. Der zugehörige kritische Druck beträgt 72,9 Atmosphären, die kritische Dichte 0,464. Ich gebe hier

die kritischen Daten für einige Gase nach dem so ausgezeichneten Tabellenwerke von Landolt und Börnstein. Die Temperaturen sind Grade Celsius, die Drucke Atmosphären, die Volumina Einheiten des specifischen Volumens des betreffenden Gases bei 0° und Atmosphärendruck, die Dichten Einheiten der Dichte des Wassers von 4° C. Vielfach habe ich Mittel gebildet.

Substanz	Formel	Kritische Daten			
		Temperatur	Druck	Volumen[1])	Dichte
Aether	$C_4H_{10}O$	193,3°	37,1	0,01387	0,227
Aethylen	C_2H_4	10,8	54,9	0,00569	0,300
Alkohol	C_2H_6O	238,0	64,2	0,00713	0,288
Ammoniak	NH_3	130,5	—	—	—
Benzol	C_6H_6	289	52,6	0,00981	0,355
Brom	Br_2	302	—	0,0065	1,18
Chlor	Cl_2	145	94,8	—	—
Chloroform	$CHCl_3$	260	55	—	—
Cyan	C_2N_2	124	61,7	—	—
Kohlenoxyd	CO	— 140,3	35,7	—	—
Kohlensäure[2])	CO_2	31,2	74,0	0,00445	0,446
Sauerstoff	O_2	— 118,4	50,4	—	0,633
Schwefelkohlenstoff	CS_2	275,0	76,2	0,0093	—
Schwefelwasserstoff	H_2S	100,1	90,3	—	—
Stickoxyd	NO	— 93,5	71,2	—	—
Stickoxydul	N_2O	35,9	74	0,0048	0,41
Stickstoff	N_2	— 146,2	34	0,0046	0,42
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	376	—	—	—
Wasser	H_2O	364,4	197	—	—
Wasserstoff	H_2	— 235,0	20	—	—
Luft	—	— 140,5	39,3	—	—

Man sieht, wie stark verschieden die kritischen Daten der einzelnen Stoffe sind. Die Temperaturen, so weit sie bis jetzt bekannt sind, gehen von — 235 bis + 376, die Drucke von 20 Atmosphären bis 200 Atmosphären. Die früher als permanente Gase bezeichneten Kohlenoxyd, Sauerstoff, Stickoxyd, Stickstoff, Luft, Wasserstoff waren es deshalb, weil ihre kritische Temperatur so niedrig ist, dass man sie mit den damals bekannten Mitteln nicht unterschreiten konnte.

Nehmen wir ein Gas, welches über der kritischen Temperatur erhitzt ist und comprimiren es, so bleibt es ein Gas mit allen charakteristischen Eigenschaften eines solchen. Wir wollen es bis zum kritischen

[1]) Die Zahlen dieser Columnen sind äusserst unsicher.

[2]) Nach Andrews, Cailletet und Amagat, die Beobachtungen der beiden letzteren mit doppeltem Gewicht gerechnet.

Drucke comprimirt haben, es ist noch ein Gas. Nun kühlen wir es ab, sowie die kritische Temperatur erreicht ist, wissen wir schon nicht mehr, ob wir noch ein Gas vor uns haben; sowie aber diese unterschritten ist, haben wir eine Flüssigkeit vor uns. Der Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand ist also ganz continuirlich.

Umgekehrt, denkt man sich eine hinlängliche Menge Flüssigkeit in einem Gefässe hermetisch eingeschlossen und erwärmt das Gefäss, so entwickeln sich Dämpfe, welche, weil sie nicht entweichen können, sich über der Flüssigkeit ansammeln und auf die Flüssigkeit drücken. Die Flüssigkeit bleibt von ihnen scharf abgegrenzt. Je mehr die Temperatur sich der kritischen nähert, desto undeutlicher wird die Begrenzung zwischen Flüssigkeit und Dampf, und wenn diese kritische Temperatur erreicht ist, ist die Begrenzung verschwunden und Flüssigkeit und Dampf haben gleiches Aussehen. Das Aussehen ist trübe und lässt darauf schliessen, dass Gas und Flüssigkeit gewissermaassen eines in dem anderen aufgelöst ist, oder dass unterschiedslos Gaspartikel und Flüssigkeitspartikel durch einander gewirbelt sind. Diese Erscheinung hat namentlich Cagniard de Latour studirt[1]).

Es giebt also beim Uebergange aus gasförmigem in flüssigen Zustand und aus flüssigem in gasförmigen Zustand nur unterhalb der kritischen Temperatur Unstetigkeiten, bei der kritischen Temperatur nicht; hier ist der Uebergang ein ganz unmerklicher und der Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit ganz verschwunden. Gas und Flüssigkeit haben bei dieser kritischen Temperatur dieselbe Wärme, Dichte und denselben Druck, das bedeutet: bei dieser Temperatur fallen die Zustandsgleichungen zusammen, vorher und nachher können sie ganz aus einander gehen.

van der Waals fasst aber den Sachverhalt anders auf. Er nimmt an, dass mit denselben Constanten die Zustandsgleichung für gasförmigen und flüssigen Zustand gilt. Von den drei Volumina, welche die Gleichung für bestimmte Werthe von p und ϑ ergiebt, soll das kleinste der Flüssigkeit, das grösste dem Gase zukommen, das dazwischen liegende unrealisirbar sein. Wenn daher im kritischen Zustande Flüssigkeit und Gas gleiche specifische Volumina haben, so müssen überhaupt alle drei Volumina einander gleich sein, und folglich muss die Zustandsgleichung für kritischen Druck und kritische Temperatur drei gleiche Wurzeln für v ergeben. Nun lautet diese Gleichung

[1]) Es ist mir wohl bekannt, dass über die Bedeutung des kritischen Zustandes noch erhebliche Meinungsverschiedenheiten herrschen, da ich aber nichts Entscheidendes zu sagen habe, mag ich auch darauf nicht eingehen. Doch sei auf den Aufsatz von Stoletow hingewiesen: „Ueber den kritischen Zustand der Körper", Physikalische Revue 1892, II, S. 44. Die Darstellung im Text stimmt mit der am meisten angenommenen überein. Siehe auch Kuenen in Nr. 8 und 11 der Communications des Leydener Universitäts-Laboratoriums.

in der Form als Gleichung für v geschrieben nach van der Waals

$$v^3 - v^2\left(b + \frac{R\vartheta}{p}\right) + v\frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0.$$

Nennen wir also die dreifache Wurzel v', die zugehörigen Werthe von p und ϑ bezw. p', ϑ', so wäre hiernach

$$3v' = b + \frac{R\vartheta'}{p'}, \quad 3v'^2 = \frac{a}{p'}, \quad v'^3 = \frac{ab}{p'}.$$

Daraus folgt

$$v' = 3b,$$

$$p' = \frac{a}{27b^2},$$

$$\vartheta' = \frac{8}{27}\frac{a}{b}\frac{1}{R}$$

und

$$p'v' = \frac{3}{8}R\vartheta',$$

und es ergäbe sich der wichtige Satz: Die kinetischen Daten eines jeden Gases und jeder Flüssigkeit sind durch die Constanten der Zustandsgleichung selbst bestimmt.

Aber welche Werthe für die Grössen a und b soll man annehmen, da, wie nachgewiesen ist, diese Grössen keinesfalls constant sind? van der Waals hat für Kohlensäure als solche Grössen benutzt

$$a = 0{,}00874, \qquad b = 0{,}0023.$$

Beide Zahlen hat er aus Regnault's oben (S. 387) mitgetheilten Versuchen über Kohlensäure berechnet. Wie er zu diesen Zahlen gelangt ist, kann ich nicht sagen, ich selbst finde (S. 387 und 392)

$$a = 0{,}0124 \quad \text{und} \quad b = 0{,}00560$$

und aus Andrews' Beobachtungen (S. 389 und 392)

$$a = 0{,}0139, \qquad b = 0{,}00616,$$

Zahlen, die von einander viel weniger abweichen als von den von van der Waals berechneten. Auch Herr Sundell scheint die Richtigkeit der van der Waals'schen Zahlen anzuzweifeln[1]) und findet jedenfalls erheblich grössere Werthe als van der Waals, nämlich

$$a = 0{,}0129, \qquad b = 0{,}00525,$$

Zahlen, die mit den hier berechneten sehr gut stimmen.

Berechnet man nun mit van der Waals' Zahlen die kritischen Daten, so ergiebt sich für Kohlensäure

$$v' = 0{,}0069, \quad p' = 61{,}19; \quad \vartheta' = 305{,}5 \quad = 273^0 + 32{,}5^0\,\text{C}.$$

[1]) Sur les coefficients de dilatation et de tension des gaz, Oeversigt af finska Vetenskaps-Societetens förhandlingar XL, 1899.

Die in der Tabelle auf S. 416 angegebenen entsprechenden Beobachtungsdaten zeigen, dass die Uebereinstimmung mit der Erfahrung nur hinsichtlich der kritischen Temperatur allenfalls befriedigen kann, woselbst die Differenz etwa 1° C. beträgt, dagegen ist der beobachtete kritische Druck um 12 Atmosphären grösser als der berechnete und das beobachtete kritische Volumen höchstens $^2/_3$ von dem berechneten.

Wenn man die hier aus Regnault's und Andrews' Versuchen abgeleiteten Zahlen benutzt, die wir, auch nach Sundell's Berechnungen, für richtiger annehmen müssen als die van der Waals'schen, so kommt man zu Werthen für die kritischen Daten, die der Erfahrung so sehr widersprechen, dass es unangenehm ist, sie niederzuschreiben. Es kommt beispielsweise für die kritische Temperatur — 95° heraus, während diese + 31,35 beträgt, das specifische Volumen findet sich viermal so gross wie beobachtet, der Druck nur ein Sechstel vom beobachteten. Also auch hier versagt quantitativ die van der Waals'sche Gleichung vollständig, wenn man durchaus a und b als Constanten ansehen will, aber qualitativ ist das Ergebniss, zu dem sie hinsichtlich des kritischen Zustandes geführt hat, von hohem Interesse, und fast möchte man sich darüber freuen, dass van der Waals in Folge ungenauer Wahl von Zahlen zu einem für seine Theorie günstigen Ergebniss gelangt ist, sonst hätte er diese Theorie wohl unterdrückt, und wir wären all der schönen Untersuchungen, die er und Andere an diese Theorie angeschlossen haben, verlustig gegangen.

Selbst die nur die Grösse R enthaltende Formel

$$p' v' = \frac{3}{8} R \vartheta'$$

stimmt mit der Erfahrung nicht recht. Nach van der Waals ist

$$R = 0{,}003\,686,$$

was mit der hier berechneten Zahl 0,003 691 übereinstimmt. Da nach Amagat

$$p' = 72{,}9, \qquad v' = 0{,}00425$$

ist, erhielte man aus obiger Gleichung $\vartheta' = 223{,}8$, das heisst — 49,2° statt + 31,35. Sieht man andererseits ϑ' und p' als bekannt an und berechnet v', so resultirt

$$v' = 0{,}00578.$$

Ausser der Zahl von Amagat 0,00425 finde ich für v' noch drei andere Angaben:

0,0066, 0,00428, 0,0045,

was ich nicht unerwähnt lassen durfte, weil eine davon, sie stammt von Andrews her, von der berechneten Zahl nach der entgegengesetzten Seite abweicht wie die anderen. Die Zahl von Amagat scheint mir aber sehr genau zu sein. Will man sie nicht anerkennen, so ergiebt das Mittel aller vorliegenden Bestimmungen $v' = 0{,}00491$, wovon die berechnete Zahl um 0,00087 abweicht.

Die Gleichung von Clausius in ihrer ursprünglichen Form und als Gleichung für v geschrieben lautet

$$v^3 - v^2\left(b + \frac{R\vartheta}{p} - 2\beta\right) + v\left(\beta^2 - 2\beta b - \frac{R}{p\vartheta}(2\beta\vartheta^2 - c)\right) - \left(b\beta^2 + \frac{R}{p\vartheta}(\beta^2\vartheta^2 + cb)\right) = 0.$$

Die Bedingungen für die drei gleichen Wurzeln wären hiernach

$$3v' = b + \frac{R\vartheta'}{p'} - 2\beta,$$

$$3v'^2 = \beta^2 - 2\beta b - \frac{R}{\vartheta' p'}(2\beta\vartheta'^2 - c),$$

$$v'^3 = b\beta^2 + \frac{R}{p'\vartheta'}(\beta^2\vartheta'^2 + cb),$$

woraus man ableitet

$$v' = 3b + 2\beta, \quad p' = \frac{Rc}{\sqrt{216\,(b+\beta)^3 c}}, \quad \vartheta' = \sqrt{\frac{8c}{27\,(b+\beta)}}.$$

Setzt man hierin die von Clausius angenommenen Zahlen für R, b und β und für c die, den Andrews'schen Beobachtungen besser entsprechende, Zahl 597,8, so folgt

$$v' = 0{,}004\,483, \quad p' = 79{,}0, \quad \vartheta' = 273 + 39{,}0^0.$$

Der Werth für v' stimmt sehr genau mit dem angenommenen Mittelwerthe überein, die beiden anderen Zahlen sind aber, auch nach den Mittelwerthen aller vorhandenen Versuche, als zu gross zu bezeichnen. Mit dem von Clausius selbst angenommenen Werthe für c wäre die Uebereinstimmung, abgesehen von dem Werthe für v', erheblich besser, aber dann blieben die bedeutenden Abweichungen gegen Andrews' Versuche über den Spannungscoëfficienten bestehen. Wahrscheinlich sind die Werthe der Constanten überhaupt nicht richtig angenommen. Doch wissen wir bereits, dass die Clausius'sche Gleichung hinsichtlich der Abhängigkeit von der Temperatur an sich nicht genügt. Battelli findet, wie schon bemerkt (S. 368), dass die Clausius'sche Gleichung ausgezeichnet mit der Erfahrung stimmt, wenn man ihr die Form giebt

$$p = \frac{R\vartheta}{v - b} - \frac{a'\vartheta^m - a''\vartheta^n}{(v+\beta)^2},$$

wo also an Stelle der Grösse $\frac{Rc}{\vartheta}$ die $a'\vartheta^m - a''\vartheta^n$ getreten ist.

Alsdann erhält man zur Berechnung der kritischen Daten die Gleichungen

$$v' = 3b + 2\beta, \; p' = \frac{1}{8}\frac{R\vartheta'}{b+\beta}, \; \frac{a'\vartheta'^m - a''\vartheta'^n}{\vartheta'} = \frac{27}{8}R(b+\beta).$$

Für Aether leitet er aus seinen Beobachtungen über Dichte und Druck des Dampfes im Temperaturintervall — 28 und 192° C. für die Constanten in Einheiten Gramm, Centimeter, Secunde als Werthe ab

$$R = 83{,}201,\ a' = 0{,}8134,\ a'' = 24{,}38,\ m = -\ 0{,}19302,$$
$$n = -\ 0{,}401,\ b = 1{,}098,\ \beta = 0{,}764,$$

woraus nach ihm folgt

$$v' = 4{,}82\ \text{ccm},\quad p' = 2643{,}3\ \text{cm},\quad \vartheta' = 473{,}2,$$

während seine Versuche ergeben hatten

$$v' = 4{,}82\ \text{cm},\quad p' = 2718{,}4\ \text{cm},\quad \vartheta' = 470{,}0.$$

Für Schwefelkohlenstoff ist nach Battelli's Versuchen wiederum über Druck und Dichte bei verschiedenen Temperaturen (— 29 bis + 273° C.)

$$R = 81{,}971,\quad a' = 128\,632{,}4,\quad a'' = 9{,}5877,\quad m = -\ 0{,}32021,$$
$$n = +\ 1{,}19421,\quad b = 0{,}684,\quad \beta = 0{,}327,$$

somit

$$v' = 2{,}71\ \text{ccm},\quad p' = 5545{,}8\ \text{cm},\quad \vartheta' = 547{,}2.$$

Gefunden war

$$v' = 2{,}65\ \text{cm},\quad p' = 5538{,}0\ \text{cm},\quad \vartheta' = 546{,}05.$$

Die Uebereinstimmung ist in beiden Fällen eine sehr gute. Battelli's Aenderung an der Clausius'schen Gleichung scheint also eine Verbesserung zu bedeuten.

Noch mache ich darauf aufmerksam, dass unabhängig von dieser Aenderung und überhaupt allein bestimmt durch die Annahme über die Zustandsgleichung als Function des Volumens die Clausius'sche Gleichung ergiebt:

$$p'v' = \frac{1}{8}\,\frac{3b + 2\beta}{b + \beta}\,R\vartheta'.$$

Von der entsprechenden van der Waals'schen Gleichung unterscheidet sich dieses durch den Factor

$$\frac{b + \frac{2}{3}\beta}{b + \beta}.$$

Gleichungen dieser Art sehen so aus, wie die Boyle-Gay-Lussac'sche Gleichung für ideale Gase, nur dass sie noch mit besonderem Factor behaftet sind. Nach van der Waals soll dieser Factor für alle Substanzen gleich sein und $\frac{3}{8}$ betragen, nach Clausius soll er von der Natur der Substanz abhängen und — da b und β beide positiv sein müssen — kleiner sein als $\frac{3}{8}$, und zwar um den Betrag

$$\frac{1}{8}\,\frac{\beta}{b + \beta}.$$

Für Kohlensäure wäre der Factor nach Clausius' Constanten 0,308, für Aether und Schwefelkohlenstoff, beides nach Battelli, gleich 0,322, bezw. 0,336. Sehr verschieden sind die Zahlen von einander nicht.

Wir haben bis jetzt zwei Methoden kennen gelernt, zu den Bestimmungsgrössen für den kritischen Zustand zu gelangen, die hier dargelegte der Gleichheit der Wurzeln für v und die früher angegebene, dass ein Zustand vorhanden ist, in welchem

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p = \infty$$

ist. Aber beide Methoden stützen sich auf die besondere Form der Zustandsgleichung von van der Waals und Clausius. Wir werden bald eine dritte Methode kennen lernen, die anscheinend allgemein gültig ist. Zur Begründung derselben betrachten wir erst die thermodynamischen Gesetze, welche man für den Uebergang einer Flüssigkeit in einen Dampf und umgekehrt eines Dampfes in eine Flüssigkeit abgeleitet hat.

50. Thermodynamik der Verdampfung und Verflüssigung.

Eine Flüssigkeit und ihr Dampf seien mit einander in Berührung, wir fragen nach den thermodynamischen Vorgängen bei der Verdampfung der Flüssigkeit und bei der Condensirung des Dampfes. M_1, U_1, S_1 seien Masse, innere Energie und Entropie des Dampfes, M_2, U_2, S_2 die der Flüssigkeit. Aenderung der Gesammtmasse finde nicht statt, also Flüssigkeit und Dampf sollen sich eines auf Kosten des anderen vermehren. Druck p und Temperatur ϑ seien in beiden Körpern gleich und die äussere Arbeit bestehe in der Ueberwindung des Druckes bei Volumenvermehrung, bezw. in der Arbeitsleistung bei Volumenverminderung. Nach Abschnitt 21 haben wir

$$\begin{aligned}
M &= M_1 + M_2,\\
\delta M &= \delta M_1 + \delta M_2 = 0,\\
1)\quad Mv &= M_1 v_1 + M_2 v_2 = M_1 v_1 + (M - M_1) v_2,\\
MS &= M_1 S_1 + M_2 S_2 = M_1 S_1 + (M - M_1) S_2,\\
MU &= M_1 U_1 + M_2 U_2 = M_1 U_1 + (M - M_1) U_2,
\end{aligned}$$

somit wird

$$\begin{aligned}
M\,dU &= M_1\,dU_1 + (M - M_1)\,dU_2 + (U_1 - U_2)\,dM_1,\\
2)\quad M\,dS &= M_1\,dS_1 + (M - M_1)\,dS_2 + (S_1 - S_2)\,dM_1,\\
Mp\,dv &= p\,[M_1\,dv_1 + (M - M_1)\,dv_2] + p\,(v_1 - v_2)\,dM_1,
\end{aligned}$$

und es ist

$$\begin{aligned}
3)\quad J\,dQ &= M_1\,(dU_1 + p\,dv_1) + (M - M_1)\,(dU_2 + p\,dv_2)\\
&\qquad + [U_1 - U_2 + p\,(v_1 - v_2)]\,dM_1,\\
4)\quad \frac{dQ}{\vartheta} &= M\,dS = M_1\,dS_1 + (M - M_1)\,dS_2 + (S_1 - S_2)\,dM_1.
\end{aligned}$$

Nun ist aber zufolge A_1) in Abschnitt 16

5) $$JM_1 dS_1 = \frac{M_1 dU_1 + M_1 p dv_1}{\vartheta},$$

6) $$JM_2 dS_2 = \frac{(M - M_1) dU_2 + (M - M_1) p dv_2}{\vartheta}.$$

Setzen wir dieses in die Gleichung 4) ein und halten das Ergebniss mit dem der Gleichung 3) zusammen, so folgt zunächst

7) $$J(S_1 - S_2) = \frac{U_1 - U_2 + p(v_1 - v_2)}{\vartheta},$$

somit

8_1) $$U_1 - J\vartheta S_1 + p v_1 = U_2 - J\vartheta S_2 + p v_2,$$

d. h.

8_2) $$\Phi_1 = \Phi_2.$$

Die thermodynamischen Potentiale Φ einer Flüssigkeit und ihres Dampfes sind einander gleich.

Stellen wir uns den Zustand jeder der beiden Substanzen als gegeben durch Druck, Volumen und Temperatur vor, so werden Φ_1 und Φ_2, jedes durch diese Variabeln bestimmt sein. Nun können wir uns mit Hülfe der Zustandsgleichung für den Dampf in Φ_1 das Volumen v_1, und mit Hülfe der für die Flüssigkeit in Φ_2 das Volumen v_2 eliminirt vorstellen, alsdann sind Φ_1 und Φ_2 nur noch Functionen von Druck und Temperatur. Wir hätten hiernach

9) $$\Phi_1 = f_1(p, \vartheta), \quad \Phi_2 = f_2(p, \vartheta)$$

und da Dampf und Flüssigkeit gleichen Druck und gleiche Temperatur besitzen sollen, giebt die Beziehung 8_2)

8_3) $$f_1(p, \vartheta) = f_2(p, \vartheta).$$

Diese Gleichung besagt, dass der Druck allein von der Temperatur abhängt. Sie heisst die Spannungsgleichung und setzt fest, unter welchem Drucke bei bestimmter Temperatur die Flüssigkeit verdampft, bezw. wie sich die Spannung des Dampfes ändert, wenn die Temperatur variirt. Stellen wir uns p und ϑ als rechtwinklige Coordinaten in einer Ebene dar, so heisst die durch obige Gleichung 8_3) gegebene Curve die Spannungscurve des betreffenden Dampfes. Wir denken sie uns stets in einem links liegenden Coordinatensystem, dessen Ordinatenaxe Axe der p, dessen Abscissenaxe Axe der ϑ ist, gezeichnet.

Die Spannungscurve ist bestimmt durch die Schnittlinie der beiden thermodynamischen Flächen

$$\Phi_1 = f_1(p, \vartheta), \qquad \Phi_2 = f_2(p, \vartheta),$$

von denen die eine den Verlauf des thermodynamischen Potentials des Dampfes (Gases), die andere die des Potentials der Flüssigkeit darstellt.

Ein Dampf (Gas) in Berührung mit seiner Flüssigkeit verhält sich also anders wie ein freies Gas. Man nennt einen Dampf, der zusammen mit seiner Flüssigkeit bestehen kann, gesättigt. Der Zustand gesättigter Dämpfe ist also bestimmt durch eine Variabele (abgesehen von Beziehungen, die Flächen betreffen), die Spannungsgleichung giebt eine der beiden anderen Variabeln, die Zustandsgleichung die dritte.

Wichtig ist, dass neben der Zustandsgleichung für Dampf und Flüssigkeit noch eine besondere Gleichung besteht, welche allgemein von der Thermodynamik vorgeschrieben wird.

In der geometrischen Darstellung der Spannungscurve genügen alle Werthe p, ϑ, welche zu Punkten auf dieser Curve gehören, der Beziehung

$$\Phi_1 = \Phi_2.$$

Wählen wir Werthe, welche Punkten der p, ϑ-Ebene gehören, die nicht auf der Curve liegen, so ist für diese die obige Gleichung nicht erfüllt. Es sei

$$p' = p + dp, \qquad \vartheta' = \vartheta + d\vartheta$$

ein solches Werthepaar, und Φ_1', Φ_2' seien die zugehörigen thermodynamischen Potentiale des Dampfes bezw. der Flüssigkeit. Dann ist

$$\Phi_1' = \Phi_1 + \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} dp + \frac{\partial \Phi_1}{\partial \vartheta} d\vartheta,$$

$$\Phi_2' = \Phi_2 + \frac{\partial \Phi_2}{\partial p} dp + \frac{\partial \Phi_2}{\partial \vartheta} d\vartheta,$$

also wegen 8_2)

$$10_1) \quad \Phi_1' - \Phi_2' = \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial p} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial p}\right)_\vartheta dp + \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial \vartheta}\right)_p d\vartheta.$$

Aber nach Gleichung 107) und 108) in Abschnitt 19) haben wir allgemein

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\vartheta = v, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\right)_p = -JS,$$

somit

$$10_2) \qquad \Phi_1' - \Phi_2' = (v_1 - v_2)\, dp - J(S_1 - S_2)\, d\vartheta.$$

$v_1 - v_2$ ist stets positiv oder Null, also $(v_1 - v_2)\, dp$ positiv oder negativ, je nachdem dp positiv oder negativ, d. h. p' grösser oder kleiner als p ist. Nun kann, wenn p bei gleichem ϑ vergrössert wird, der Erfahrung nach nur eine Condensation eintreten, also entspricht die Ungleichung

$$11_1) \qquad (\Phi_1' - \Phi_2')_\vartheta > 0$$

einer Condensation von Dampf zu Flüssigkeit und die

$$11_2) \qquad (\Phi_1' - \Phi_2')_\vartheta < 0$$

einer Verdampfung von Flüssigkeit. Alle Punkte, für welche $p' > p$ ist, liegen oberhalb der Spannungscurve, der Theil der Ebene oberhalb der Spannungscurve entspricht hiernach Condensationserscheinungen und enthält Potentialwerthe, welche bei gleicher Temperatur für die Flüssigkeit kleiner sind als für den Dampf. Der Theil der Ebene unterhalb der Spannungscurve entspricht der Verdampfung, dort ist das Potential der Flüssigkeit grösser als das des Dampfes [1]).

Ist sodann $d\vartheta$ positiv, so kann bei gleichbleibendem Drucke, wie gleichfalls die Erfahrung gelehrt hat, nur Verdampfung eintreten. Das Zeichen des Gliedes $J(S_1 - S_2)\,d\vartheta$ hängt aber noch von $S_1 - S_2$ ab. Ueber diese Grösse gewinnen wir in folgender Weise Aufklärung:

Aus der Gleichung 8) haben wir ersehen, dass im Zustande der Berührung eines gesättigten Dampfes mit der Flüssigkeit von den drei Variabeln p, v, ϑ nur eine willkürlich ist, die anderen aber durch diese eine bestimmt sind. Nun sind alle Variabelen, die wir überhaupt haben

$$M_1,\ M_2,\ v_1,\ v_2,\ p_1,\ p_2,\ \vartheta_1,\ \vartheta_2$$

und da $p_1 = p_2$, $\vartheta_1 = \vartheta_2$, und $M_1 + M_2 = M$ ist, so folgt [weil man v_1, v_2 aus den betreffenden Zustandsgleichungen des Dampfes und der Flüssigkeit als Functionen je von p, ϑ und dann durch 8) als Functionen je von ϑ darstellen kann], dass der Zustand der Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes durch nur zwei unabhängige Variabeln bestimmt ist. Nehmen wir als solche M_1 und ϑ, so geht die Gleichung 4) über in

$$12)\quad \frac{dQ}{\vartheta} = M_1\left(\frac{\partial S_1}{\partial M_1}\,dM_1 + \frac{\partial S_1}{\partial \vartheta}\,d\vartheta\right) + (M - M_1)\left(\frac{\partial S_2}{\partial M_1}\,dM_1 + \frac{\partial S_2}{\partial \vartheta}\,d\vartheta\right) + (S_1 - S_2)\,dM_1.$$

Und da auch

$$13)\quad \frac{dQ}{\vartheta} = M\,dS = M\left(\frac{\partial S}{\partial M_1}\,dM_1 + \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\,d\vartheta\right)$$

ist, so zerfällt die obige Gleichung in die beiden unabhängigen Beziehungen

$$14)\quad M\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_{M_1} = M_1\frac{\partial S_1}{\partial \vartheta} + (M - M_1)\frac{\partial S_2}{\partial \vartheta} = M_1\frac{\partial (S_1 - S_2)}{\partial \vartheta} + M\frac{\partial S_2}{\partial \vartheta},$$

$$15_1)\quad M\left(\frac{\partial S}{\partial M_1}\right)_{\vartheta} = S_1 - S_2 + M_1\frac{\partial S_1}{\partial M_1} + (M - M_1)\frac{\partial S_2}{\partial M_1}.$$

Aber S_1 und S_2, die sich auf Masseneinheiten des Dampfes, bezw. der Flüssigkeit beziehen, sind gar nicht von M_1 abhängig. Die letzte Gleichung giebt also

[1]) Diese Betrachtung rührt von Duhem her. Travaux et Memoires des facultés de Lille 1891. Ebenso Einiges des Nachfolgenden.

$15_2)$ $$M\left(\frac{\partial S}{\partial M_1}\right)_\vartheta = S_1 - S_2.$$

Zunächst folgt aus den Beziehungen 14) und $15_2)$

16) $$\frac{\partial^2 S}{\partial M_1 \partial \vartheta} = \frac{\partial^2 S}{\partial \vartheta \partial M_1},$$

eine Gleichung, die vorhanden sein musste, wenn eben M_1 und ϑ unabhängige Variabeln sein sollten und S durch diese allein bestimmt werden kann. Ferner ist zufolge 13)

$$M\left(\frac{\partial S}{\partial M_1}\right)_\vartheta = \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{dQ}{dM_1}\right)_\vartheta,$$

somit zufolge $15_2)$

17) $$\left(\frac{dQ}{dM_1}\right)_\vartheta = \vartheta(S_1 - S_2).$$

Wir werden von allen diesen Gleichungen bald weiteren Gebrauch zu machen haben. Hier dient uns die letzte Gleichung zur Beurtheilung des Zeichens von $S_1 - S_2$ nach der Erfahrung. Nämlich

$$dM_1\left(\frac{dQ}{dM_1}\right)_\vartheta$$

bedeutet die Wärmemenge, welche dem System zuzuführen ist, wenn die Masse des Dampfes um die Grösse dM_1 vermehrt werden soll. Die Erfahrung hat gelehrt, dass alle Verdampfung mit Wärmeverbrauch verbunden ist, alle Condensation mit Wärmeentwickelung, also ist

$$\left(\frac{dQ}{dM_1}\right)_\vartheta$$

und somit auch $S_1 - S_2$ positiv, wenn es sich um Verdampfung handelt, und negativ, wenn Condensation stattfindet.

Hieraus ergiebt sich weiter; es ist

$11_3)$ $$(\Phi_1' - \Phi_2')_p > 0$$

bei Condensation und

$11_4)$ $$(\Phi_1' - \Phi_2')_p < 0$$

bei Verdampfung.

Alle Punkte rechts von der Spannungscurve entsprechen bei gleichem Druck Werthen des thermodynamischen Potentials, welche für den Dampf grösser sind als für die Flüssigkeit, alle links von der Spannungscurve Werthen, welche für die Flüssigkeit grösser sind als für den Dampf. Der Satz, der in den Ungleichungen $11_1)$, $11_2)$ enthalten ist, soll nach Duhem von J. Moutier, der in den Ungleichungen $11_3)$ und $11_4)$ enthaltene von G. Robin herrühren.

Wir sahen, dass

$$\left(\frac{dQ}{dM_1}\right)_\vartheta$$

die Wärme bedeutet, welche erforderlich ist, um bei gleichbleibender Temperatur, also auch gleichbleibendem Drucke, eine Masseneinheit Flüssigkeit in eine Masseneinheit Dampf zu verwandeln. Man nennt diese Wärme die latente Wärme der Verdampfung oder die Verdampfungswärme, latent, weil eben keine Temperaturerhöhung dabei stattfinden soll. Bezeichnen wir diese Verdampfungswärme mit r, so ist also nach 17)

$$18) \qquad S_1 - S_2 = \frac{r}{\vartheta}.$$

Die Verdampfungswärme ist gleich der bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke zwischen Dampf und Flüssigkeit bestehenden Entropiedifferenz, multiplicirt mit der absoluten Temperatur, bei welcher die Verdampfung geschieht. Findet Verdampfung ohne Entropieänderung statt, so bedarf es hierzu keiner Wärmezufuhr, wie auch keine Wärme entwickelt wird, wenn unter gleichen Bedingungen Condensation erfolgt.

Da ferner r positiv ist, so folgt weiter:

Verdampfung ist mit einer Vergrösserung der Entropie verbunden;

und weil

$$MS = M_1 (S_1 - S_2) + M S_2$$

ist, so kann also die Verdampfung nur aufhören, und es kann nur Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit eintreten, wenn die Entropie MS ihr Maximum erreicht hat, also $\delta (MS)$ gleich Null geworden ist.

Die Differentiation der Gleichung 18) ergiebt

$$19) \qquad \frac{d(S_1 - S_2)}{d\vartheta} = \frac{d\frac{r}{\vartheta}}{d\vartheta},$$

also wird zufolge 14)

$$20) \qquad M\left(\frac{dS}{d\vartheta}\right)_{M_1} = M_1 \frac{d\frac{r}{\vartheta}}{d\vartheta} + M\frac{dS_2}{d\vartheta}.$$

Nun ist weiter nach 13)

$$21) \qquad \vartheta\left(\frac{dS}{d\vartheta}\right)_{M_1} = \left(\frac{dQ}{d\vartheta}\right)_{M_1}.$$

$\left(\frac{dQ}{d\vartheta}\right)_{M_1}$ bedeutet die Wärme, welche erforderlich ist, um die Temperatur des Systems um eine Temperatureinheit zu erhöhen, während M_1, also auch M_2, constant bleibt. Es ist also die specifische Wärme des Systems bei constanter Dampfmenge in der Weise zur Erwärmung verwendet, dass, während sie zugeführt wird,

zugleich der Druck auf das System so vermehrt wird, dass immer so viel Dampf wieder in Flüssigkeit verwandelt wird, als sonst durch die Wärmezufuhr entstehen würde. Nennen wir diese besondere specifische Wärme c, so wäre

22) $$c = \vartheta \left(\frac{dS}{d\vartheta}\right)_{M_1}.$$

Ferner ist $\vartheta \left(\frac{dS_2}{d\vartheta}\right)$ die specifische Wärme der Flüssigkeit bezogen auf Masseneinheit (bei variabelem Drucke und variabeler Dichte), heisst diese c', so haben wir

23_1) $$M_1 \vartheta \frac{d\frac{r}{\vartheta}}{d\vartheta} = M(c - c')$$

oder

23_2) $$c - c' = \vartheta \frac{d\frac{r}{\vartheta}}{d\vartheta} \frac{M_1}{M}.$$

Wir können dieser Gleichung noch eine etwas andere Form verleihen. c besteht offenbar aus zwei Theilen, einem c_d, der sich auf den Dampf bezieht, und einem zweiten c_f, der der Flüssigkeit angehört. Somit ist

$$Mc = M_1 c_d + M_2 c_f,$$

und es wird

$$M(c - c') = M_1 c_d + M_2 c_f - (M_1 + M_2) c' = M_1 (c_d - c') + M_2 (c_f - c').$$

Aber c_f und c' sind offenbar identische Grössen, da die Wärmezufuhr c_f unter den nämlichen Bedingungen stattfindet wie die c'. Die Gleichung 23_1) geht also über in

23_3) $$c_d - c_f = \vartheta \frac{d\frac{r}{\vartheta}}{d\vartheta} = \vartheta \frac{d(S_1 - S_2)}{d\vartheta}.$$

Bei den durch d bezeichneten Differentiationen ist zu beachten, dass auch p als Variabele anzusehen ist, indem dieses p von ϑ abhängt und nicht constant sein kann, wenn ϑ variirt.

$c_d - c_f$ ist die Differenz der specifischen Wärmen des Dampfes und der Flüssigkeit bei variabelem Drucke und variabeler Dichte. Diese Differenz ist also bestimmt durch die Verdampfungswärme und die Temperatur. Da längs einer Spannungscurve die einzige Variabele ϑ ist, so kann r nur von ϑ abhängig sein (oder nur von p, oder nur von v). Also folgt: Die Differenz in der specifischen Wärme einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes ist nur abhängig von der Temperatur (oder von dem Drucke oder von der Dichte). Ebenso folgt:

Die Entropiedifferenz einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes ist nur abhängig von der Temperatur (oder von dem Drucke oder der Dichte).

Nach Gleichung 7) ist

$$24_1) \qquad U_1 - U_2 = J\vartheta(S_1 - S_2) - p(v_1 - v_2),$$

also wird wegen 18)

$$24_2) \qquad U_1 - U_2 = Jr - p(v_1 - v_2)$$

oder

$$25) \qquad Jr = U_1 - U_2 + p(v_1 - v_2).$$

Diese Gleichung ist nur der Ausdruck des Princips der Erhaltung der Energie für Verdampfung oder Condensation bei gleichbleibendem Drucke (oder gleichbleibender Temperatur). Zugleich lehrt sie die Aenderung der inneren Energie ermitteln.

Die nämliche Gleichung ergiebt für die Aenderung der freien Energie

$$26) \qquad F_1 - F_2 = -p(v_1 - v_2).$$

Die Aenderung der freien Energie ist also nur durch die geleistete äussere Arbeit bedingt und dieser entgegengesetzt gleich.

Aus der Gleichung 26) ergiebt sich sofort noch eine andere sehr wichtige Beziehung. Differenzirt man nämlich diese Gleichung nach ϑ, so folgt

$$\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta} - \frac{\partial F_2}{\partial \vartheta} = -p\left(\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta} - \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\right) - (v_1 - v_2)\frac{\partial p}{\partial \vartheta},$$

also für constante v

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta}\right)_v - \left(\frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}\right)_v = -(v_1 - v_2)\frac{\partial p}{\partial \vartheta}.$$

Aber es ist nach Gleichung 95) in Abschnitt 19

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta}\right)_v = -JS_1, \quad \left(\frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}\right)_v = -JS_2,$$

wodurch obige Gleichung übergeht in

$$27) \qquad J(S_1 - S_2) = (v_1 - v_2)\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

und wegen 18) in

$$28) \qquad Jr = \vartheta(v_1 - v_2)\frac{\partial p}{\partial \vartheta}.$$

Diese Gleichung, die als Clapeyron'sche Gleichung bezeichnet wird, entspricht genau der Gleichung für die latente Wärme der Ausdehnung, nur dass hier noch der Factor $v_1 - v_2$, die Differenz zwischen dem specifischen Volumen des Dampfes und der Flüssigkeit auftritt.

Da allgemein $v_1 - v_2 \gtrless 0$ ist, so hängt das Zeichen von r von demjenigen von $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ ab. Diese Grösse ist aber stets positiv, denn einer Zunahme der Temperatur entspricht immer eine Zunahme der Dampfspannung, somit ist r stets positiv, wovon wir schon oben Gebrauch gemacht haben.

Endlich können wir noch zufolge 107) in Abschnitt 19 die Gleichung für r schreiben

29) $$r = -\vartheta \left(\frac{\partial (\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial \vartheta}\right)_p,$$

somit auch

30) $$c_d - c_f = -\vartheta \left(\frac{\partial^2 (\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial \vartheta^2}\right)_p.$$

Gehen wir von den hier dargelegten Lehren über die innere Energie und die Zustandsgleichung der Substanzen aus, so gewinnen wir noch einen anderen expliciten Ausdruck für die Verdampfungswärme. Es ist nämlich bei Berücksichtigung allein der Zusammenstösse zwischen den Molekeln nach der Gleichung 2) in Abschnitt 47

$$U = \frac{5}{3} R^* \vartheta - p v + \frac{2}{3} D_7 \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} + U_i^{(0)},$$

$$\Phi = \frac{5}{3} R^* \vartheta - J \vartheta S + \frac{2}{3} D_7 \frac{\vartheta}{v} \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} + U_i^{(0)}.$$

Setzen wir

$$\frac{2}{3} D_7 = R b$$

und unterscheiden die Grössen, je nachdem sie sich auf den Dampf oder auf die Flüssigkeit beziehen, durch die Indices 1, 2, so haben wir hiernach für die Spannungsgleichung

31) $$\frac{1}{\vartheta} U_{i_1}^{(0)} + \frac{5}{3} R_1^* - J S_1 + R_1 b_1 \frac{1}{v_1} \left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{3k_1-5}{4k_1}}$$
$$= \frac{5}{3} R_2^* - J S_2 + R_2 b_2 \frac{1}{v_2} \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{3k_2-5}{4k_2}} + \frac{1}{\vartheta} U_{i_2}^{(0)}.$$

Eliminirt man mit Hülfe der Zustandsgleichung für den Dampf das v_1 und mit Hülfe der für die Flüssigkeit das v_2, so erhält man eine Gleichung, in der ϑ und p vertreten sind, die eigentliche Spannungsgleichung. Allein wir können mit der obigen Gleichung noch eine andere Aenderung vornehmen, die praktischere Ergebnisse liefert. Nämlich nach 18) ist

$$\frac{r}{\vartheta} = S_1 - S_2,$$

also erhalten wir

$$32)\quad Jr = \frac{5}{3}(R_1^* - R_2^*)\vartheta + \left(R_1 b_1 \left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - R_2 b_2 \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right) + U_{i_1}^{(0)} - U_{i_2}^{(0)},$$

eine Gleichung für die Verdampfungswärme als Function der Temperatur und der specifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit. Die Verdampfungswärme muss sich also aus den Constanten der Zustandsgleichungen und den Constanten der Energie berechnen lassen.

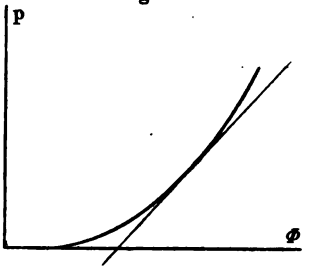
Wir fahren zunächst noch in unseren thermodynamischen Betrachtungen fort.

Wir denken uns die thermodynamischen Flächen $\Phi_1 = f_1(p, \vartheta)$ und $\Phi_2 = f_2(p, \vartheta)$ gezeichnet, indem wir als Coordinaten der einzelnen Punkte der Flächen die Φ_1, p, ϑ bezw. Φ_2, p, ϑ wählen. Da der Erfahrung nach zu jedem Variabelenpaar ein und nur ein thermodynamisches Potential besteht, so bilden die beiden Flächen

$$(p, \vartheta, \Phi_1), \qquad (p, \vartheta, \Phi_2)$$

je nur eine Schale. Die Durchschnitte der Flächen mit Ebenen parallel zu den Coordinaten-Ebenen geben isopotentielle, isothermische und isopiestische Curven. Wenn wir auch die Form dieser Curven nicht kennen, so vermögen wir doch wenigstens anzugeben, wie die eine oder andere zu den Axen liegt. Nach Gleichung 108) in Abschnitt 19 ist

Fig. 6.



$$33)\quad v_1 = \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial p}\right)_\vartheta, \quad v_2 = \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial p}\right)_\vartheta$$

und da v selbstverständlich positiv ist, muss es auch $\left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial p}\right)_p$ sein, also wächst Φ mit p und nimmt Φ mit p ab, d. h. alle isothermischen Schnittlinien wenden ihre convexe Seite der Axe der Φ, ihre concave der der p zu. Da ferner, wenigstens bei Gasen, v unendlich ist für $p = 0$, so müssen diese isothermischen Schnittlinien wenigstens bei Gasen die Φ-Axe berühren, wie es ungefähr in der Fig. 6 dargestellt ist. Anders verhalten sich die isopiestischen Linien, für diese haben wir nach 107) Abschnitt 19

$$34)\qquad JS_1 = -\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \vartheta}\right)_p, \quad JS_2 = -\left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial \vartheta}\right)_p.$$

Da S stets positiv ist, müssen $\partial \Phi$ und $\partial \vartheta$ entgegengesetzte Werthe haben, die Linien wenden beiden Axen ihre convexe Seite zu.

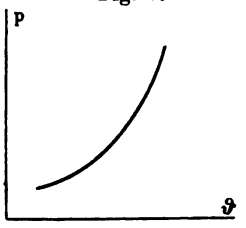
Fassen wir das System von Dampf und Flüssigkeit zusammen auf, so ist für beide Substanzen zusammen das thermodynamische Potential

$$35) \qquad \Phi = \frac{M_1}{M}\Phi_1 + \frac{M_2}{M}\Phi_2.$$

Es besteht also aus zwei Schalen, einer, welche dem Dampf entspricht, einer zweiten für die Flüssigkeit. In der Durchschnittslinie haben wir $\Phi_1 = \Phi_2$.

Die Durchschnittslinie ist die Spannungscurve des gesättigten Dampfes. Die Curve ist an sich keine äquipotentielle Linie, sondern nur in sofern, als in jedem ihrer Punkte einer Masseneinheit des Dampfes das gleiche Potential zukommt, wie einer Masseneinheit der Flüssigkeit. Im Uebrigen kann sie irgend eine doppelt gekrümmte Linie sein. Nimmt man jedoch die zu jedem Punkte dieser Linie gehörigen Werthe von p, ϑ und trägt sie als besondere Coordinaten in einem p, ϑ-Blatte ein, so bildet die so gezeichnete Curve ebenfalls die Spannungscurve und ist natürlich eben. Wir können daher auch sagen: die Spannungscurve eines gesättigten Dampfes ist die Projection der Schnittlinie der Potentialflächen des Dampfes und der Flüssigkeit auf das Druck-Temperaturblatt. Da der Erfahrung nach p mit ϑ wächst, $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ positiv ist, so kehrt die Spannungscurve ihre convexe Seite der ϑ-Axe, ihre concave der p-Axe zu, wie in Fig. 7 gezeichnet ist.

Fig. 7.



Das ist die Darstellung, welche Herr Duhem gewählt hat[1]) und die mir mannigfache Vorzüge zu haben scheint; von Gibbs rührt eine andere her. Wir haben sie für homogene Körper bereits in Abschnitt 20 kennen gelernt.

Um Alles innerhalb des Rahmens dieses Buches möglichst vollständig zu erwähnen, ist noch Folgendes zu bemerken.

Wir haben vorhin gesehen, dass mit jeder Verdampfung ein Anwachsen der Entropie vor sich geht. Ein Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit kann erst eintreten, wenn die Entropie ein Maximum erreicht hat, also $\delta(MS) = 0$ ist. Dieses wollen wir benutzen, um noch zu beweisen, was wir bisher angenommen haben, dass Druck und Temperatur in Dampf und Flüssigkeit dieselben sein müssen. Da ein Gleichgewicht selbstverständlich nicht bestehen kann, wenn der Dampf, wie er sich entwickelt, auch entfernt wird, oder durch Vorschieben eines Widerstandes sich ins Unbegrenzte dehnen kann, so müssen wir Flüssigkeit und Dampf in einer unausdehnbaren Hülle ein-

[1]) l. c.

geschlossen denken. Das Gleichgewicht, das wir suchen, soll ein von selbst eintretendes sein, wir führen also dem Systeme auch keine Wärme zu, dann muss auch die innere Energie des Systems unbeeinflusst bleiben.

Wir haben, wie früher (S. 422)

$$36_1) \quad M\delta S = M_1\delta S_1 + (M - M_1)\delta S_2 + (S_1 - S_2)\delta M_1.$$

Aber zunächst ist

$$JM_1\delta S_1 = \frac{M_1\delta U_1 + M_1 p_1 \delta v_1}{\vartheta_1},$$

$$JM_2\delta S_2 = \frac{M_2\delta U_2 + M_2 p_2 \delta v_2}{\vartheta_2},$$

somit

$$36_2) \quad JM\delta S = \frac{M_1\delta U_1 + M_1 p_1 \delta v_1}{\vartheta_1} + \frac{M_2\delta U_2 + M_2 p_2 \delta v_2}{\vartheta_2} + J(S_1 - S_2)\delta M_1.$$

Darin haben wir die Beziehungen zwischen δU_1, δU_2 und zwischen δv_1, δv_2 zu beachten. Es ist

$$0 = M_1\delta U_1 + M_2\delta U_2 + U_1\delta M_1 + U_2\delta M_2$$

oder

$$0 = M_1\delta U_1 + M_2\delta U_2 + (U_1 - U_2)\delta M_1,$$

also

$$M_2\delta U_2 = -M_1\delta U_1 - (U_1 - U_2)\delta M_1.$$

Ebenso

$$M_2\delta v_2 = -M_1\delta v_1 - (v_1 - v_2)\delta M_1.$$

Die Bedingung $\delta MS = 0$ ergiebt hiernach

$$37) \quad 0 = \left(\frac{1}{\vartheta_1} - \frac{1}{\vartheta_2}\right) M_1\delta U_1 + \left(\frac{p_1}{\vartheta_1} - \frac{p_2}{\vartheta_2}\right) M_1\delta v_1 + \left(J(S_1 - S_2) - \frac{U_1 - U_2}{\vartheta_2} - \frac{p_2(v_1 - v_2)}{\vartheta_2}\right)\delta M_1.$$

Da die nunmehr vorhandenen Variationen alle von einander unabhängig sind, so müssen ihre Factoren einzeln Null sein, also

$$38) \quad \frac{1}{\vartheta_1} = \frac{1}{\vartheta_2}, \quad \frac{p_1}{\vartheta_1} = \frac{p_2}{\vartheta_2},$$

$$J(S_1 - S_2) = \frac{U_1 - U_2}{\vartheta_2} + \frac{p_2(v_1 - v_2)}{\vartheta_2}.$$

Die ersten beiden Gleichungen sagen die Gleichheit von Temperatur und Druck voraus, die dritte Gleichung stimmt in Folge der beiden ersten Gleichungen mit der Gleichung 24_1) überein.

Die Aenderung der Entropie bei dem Uebergange aus dem Flüssigkeitszustande in den dampfförmigen haben wir uns stetig zu denken, wie rasch sie auch geschehen mag. Daher ist auch

$$39_1) \qquad J(S_1 - S_2) = \int_2^1 \frac{dU + p\,dv}{\vartheta}.$$

Darin ist nun ϑ constant, somit

$$39_2) \qquad J(S_1 - S_2) = \frac{U_1 - U_2}{\vartheta} + \frac{1}{\vartheta}\int_{v_2}^{v_1} p\,dv.$$

Die Vergleichung mit Gleichung 24_1) ergiebt somit

$$40) \qquad \int_{v_2}^{v_1} p\,dv = p(v_1 - v_2).$$

Der Satz, der zugleich von Clausius und Maxwell aufgestellt ist, besagt, dass, wie auch der Uebergang aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand geschehen möge, die ihm entsprechende äussere Arbeit immer die nämliche ist, ganz so wie die Energie- und Entropieänderung immer die nämliche ist. Der Weg, auf dem dies Endergebniss (eine gewisse Menge Dampf und eine gewisse Menge Flüssigkeit von gleichem Druck und gleicher Temperatur) erreicht wird, ist gleichgültig.

Herr Thiesen hat diesen wichtigen Satz weiter entwickelt und gezeigt, wie man ihn in Formen bringen kann, die eine, wenn auch zunächst nur angenäherte, Berechnung der Dampfspannungscurve ermöglichen würden [1]), nachdem er zu gleichem Zwecke in der ursprünglichen Form, jedoch unter Zuhülfenahme der Zustandsgleichung von Clausius, van der Waals, Planck und Anderen verwendet worden ist (Abschnitt 52).

Weiter gehe ich auf diese thermodynamischen Betrachtungen nicht ein, die nöthigen Gleichungen sind ohnedies vollständig gegeben. Nur genauer ausgeführt muss noch Einzelnes werden.

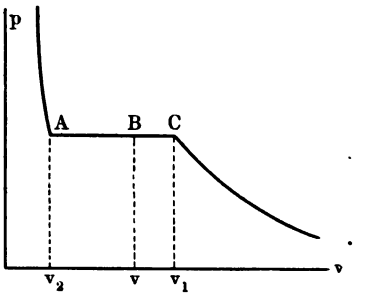
51. Isothermische Verdampfungs- und Grenzcurven bei der Verdampfung. Bedingungen für den kritischen Zustand.

Da, wie eben noch genau bewiesen ist, Flüssigkeit und gesättigter Dampf gleichen Druck und gleiche Temperatur haben, und da ferner dieser Druck und diese Temperatur während der Condensation des Dampfes zur Flüssigkeit oder während der Verdampfung der Flüssigkeit beide ungeändert bleiben, so besteht die isothermische Zustandsgleichung eines Systems aus einer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf aus

[1]) Ueber die Dampfspannungscurve, Zeitschr. für comprimirte und flüssige Gase 1897, Nr. 1.

drei Theilen, einem, der die Zustandsgleichung der Flüssigkeit ergiebt, einem, der der Zustandsgleichung des Dampfes entspricht, und einem, der beide verbindet. Dieser letztere Theil ist nach den thermodynamischen Principien eine gerade Linie. Das Ganze entspricht also etwa der Fig. 8. Längs dem geraden Theile geschieht der Uebergang des Volumens Mv_2 der Flüssigkeit in den dampfförmigen Zustand, bis es, wenn alle Flüssigkeit verdampft ist, den Werth Mv_1 erreicht hat. Für jeden Punkt B dazwischen ist das Gesammtvolumen von Flüssigkeit und Dampf

Fig. 8.



$$Mv = M_1 v_1 + M_2 v_2.$$

Nennen wir das Massenverhältniss zwischen Dampf und Flüssigkeit x, setzen also

$$41_1) \qquad x = \frac{M_1}{M_2},$$

so wird wegen $M = M_1 + M_2$

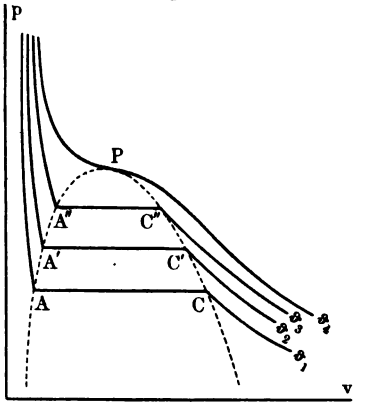
$$41_2) \qquad x = \frac{v - v_2}{v_1 - v}$$

oder wie aus der Figur sofort erhellt

$$41_3) \qquad x = \frac{AB}{BC}.$$

Das Massenverhältniss zwischen Dampf und Flüssigkeit in jedem Punkte der geraden Isotherme wird also dargestellt durch das Verhältniss der Strecken, in welche dieser Punkt die gerade Isotherme theilt.

Fig. 9.



Zeichnen wir Isothermen, welche verschiedenen Temperaturen entsprechen, wachsend, wenn wir sie von unten nach oben zählen, so erhalten wir ein System solcher Isothermen mit geraden Strecken, wie in Fig. 9. Jede gerade Strecke wird durch zwei Punkte begrenzt, deren linker dem Flüssigkeitszustande angehört, während der rechte dem gasförmigen zuzuordnen ist. Der Erfahrung nach wird die gerade Strecke mit wachsender Temperatur immer kürzer (S. 364). Schliesslich schrumpft sie ganz zusammen. Verbinden wir alle Punkte auf

den geraden Strecken, die zu gleichem x gehören, so erhalten wir eine Curve, die als Curve gleicher Verdampfung bezeichnet werden kann.

Wichtiger sind folgende Curven: Verbinden wir nämlich die auf einander folgenden linken Enden der geraden Strecken und ebenso die rechten durch je einen Curvenzug, so ergeben sich zwei Curven, eine $A, A' A'' \ldots$ links, eine $C, C', C'' \ldots$ rechts, die oben im Punkte P zusammentreffen. Der eine Ast stellt die Aenderung des specifischen Volumens der Flüssigkeit im Zustande der Verdampfung mit wachsender Temperatur (wachsendem Drucke), der andere die entsprechende Aenderung für den entstehenden Dampf dar. Beide Aenderungen kommen sich entgegen. Da nun zusammengehörige Punkte der beiden Curven immer durch gerade Linien verbunden sind, welche der v-Axe parallel sind, und die Punkte, in welche die beiden Curven zuletzt sich treffen, und welche zusammenfallen, auch zusammengehörig sind, so folgt, dass die beiden Curven im Treffpunkte zu einer Curve, welche die Grenzcurve heisst (warum, wird bald einleuchten), verschmelzen und dass sie dort der Volumenaxe parallel verlaufen.

Dieser Punkt ist kein anderer als der kritische Punkt. Genauer lässt sich das Vorstehende in folgender Weise darthun. Alle Punkte der Grenzcurve betreffen Zustände, in denen gesättigter, und nur gesättigter Dampf im Entstehen oder im Verschwinden begriffen ist. Gehen wir von einem Punkte zum anderen über, indem wir die Temperatur ϑ um $d\vartheta$ ändern, so ändern sich p und v um $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} d\vartheta$, $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} d\vartheta$ in der Weise, dass der neue Punkt wiederum dem Zustande gesättigten Dampfes entspricht und es ist

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}.$$

Nun ist zwar $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ unter allen Umständen endlich, aber wenn der kritische Zustand erreicht ist, so kann bei weiterer Temperaturerhöhung Sättigung nur durch unendliche Compression erzielt werden, wie klein auch diese Temperaturerhöhung sein mag, das heisst einer unendlich kleinen Aenderung von ϑ entspricht, soll Sättigung erhalten bleiben, eine endliche Aenderung von v. Daraus folgt, dass absolut genommen im kritischen Zustande $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ unendlich gross sein muss. Und dabei bedeutet dieser Differentialquotient diejenige Aenderung des Volumens im Verhältniss zur Temperatursteigerung, welche eintritt, ohne dass dabei der Dampf aufhört, gesättigt zu sein. Es ist also kein gewöhnlicher Ausdehnungscoëfficient, sondern ein solcher unter der Bedingung der Erhaltung der Sättigung, also nicht einer bei constantem

Druck, wie der gewöhnliche Ausdehnungscoëfficient, sondern gerade bei veränderlichem Druck, indem dieser Druck, mag es sich um die Ausdehnung der Flüssigkeit oder des Dampfes handeln, so variiren muss, dass, wenn Dampf entsteht, er gesättigt ist, und wenn Dampf verschwindet, er gleichfalls gesättigt und nur gesättigt (nicht übersättigt) ist.

Wird diese Bedingung der Erhaltung der Sättigung nicht beachtet, so bleibt es unverständlich, wie $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ für Dampf und Flüssigkeit entgegengesetzte Zeichen haben kann, da doch im Allgemeinen bei allen Substanzen v sich in dem gleichen Sinne mit ϑ ändert. Aber hier handelt sichs eben um Aenderung von v mit ϑ unter besonderen Bedingungen und während zufolge dieser Bedingungen für die Flüssigkeit v mit wachsender Temperatur ständig zunimmt, also $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ positiv ist, nimmt v für ihren gesättigten Dampf (das heisst für den Dampf, wie er bei der betreffenden Temperatur und dem betreffenden Druck jedesmal gesättigt ist) mit wachsender Temperatur ständig ab. Die Reihe der Volumina der Flüssigkeit giebt mit wachsender Temperatur, wobei zugleich der Druck entsprechend der Spannungscurve wächst, wachsende Zahlen, weil der Einfluss der Temperatur den des Druckes bei Flüssigkeiten überwiegt. Die der Volumina der zugehörigen gesättigten Dämpfe giebt dagegen fallende Zahlen (s. S. 448, das Beispiel der Kohlensäure und ihrer gesättigten Dämpfe), indem der wachsende Druck den Dampf stärker comprimirt als die Temperatur ihn ausdehnt. Es ist $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ auf dem linken Aste der Grenzcurven positiv, auf dem rechten Aste dagegen negativ, und im kritischen Punkte, wo die beiden Aeste zusammentreffen, findet der Uebergang statt, und zwar wie angegeben durch ∞.

Also haben wir im kritischen Punkte der Grenzcurve

42) $$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{v_1 = v_2} = 0, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_{v_1 = v_2} = \infty,$$

p und v sind dabei Coordinaten der Punkte der Grenzcurve.

In demselben kritischen Punkte stösst aber auch die kritische Isotherme der Flüssigkeit mit derjenigen des Gases zusammen. Vermehren wir bei constant gehaltener Temperatur p über den kritischen Druck hinaus, so haben wir eine Flüssigkeit vor uns, vermindern wir p unter den kritischen Druck, so erscheint ein Gas.

Nun ist für alle geraden Isothermenstücke

$$(\partial p)_\vartheta = 0,$$

also für sie, weil ∂v niemals ∞ sein kann, auch

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = 0.$$

Da nun die beiden kritischen Isothermen, wo sie zusammenstossen, der letzten geraden Isotherme entsprechen, so hat man auch für sie an der kritischen Stelle

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{v_1 = v_2} = 0.$$

Indessen, wie man sieht, nicht ganz aus demselben Grunde, aus welchem die gleich aussehende Gleichung bei der Grenzcurve im höchsten Punkte besteht. Bei dieser resultirt sie aus der Gleichung

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_{v_1 = v_2} = \infty$$

und lautet eigentlich

$$\left(\frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}\right)_{v_1 = v_2} = 0.$$

Wenn man also die Beziehung

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0$$

aus der Grenzcurve ableitet, so darf man ϑ nicht als constant ansehen.

Bei der Isotherme dagegen ist die obige Form

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\vartheta} = 0,$$

die einzige, die ihr zukommt, weil sie aus der Beziehung

$$(\partial p)_{\vartheta} = 0$$

resultirt, wenn auch die Bedingung der Erhaltung der Sättigung bei ihr gleicher Weise besteht. Will man auch für die Isotherme eine Gleichung von der Form

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \infty$$

bilden, so ist das zulässig, man bleibt aber nicht auf der besonderen Isotherme, sondern geht von ihr zur benachbarten und zwar wie früher in der Art, dass der Sättigungszustand erhalten bleibt. Wiederum darf dabei der Druck nicht als constant angesehen werden, wiederum ist dieses $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ nicht identisch mit dem gewöhnlichen Ausdehnungscoëfficienten $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ des Dampfes oder der Flüssigkeit, sondern davon verschieden, wie etwa der adiabatische Ausdehnungscoëfficient von dem isopiestischen verschieden ist. Ich muss dieses so scharf betonen, weil die nicht genügende Auseinanderhaltung dieser Grössen einige Forscher zu einem meines Erachtens nicht genügend begründeten Schluss geführt hat, auf den ich noch später zu sprechen kommen werde. Weiter

müssen aber der Erfahrung zufolge, weil $\frac{\partial p}{\partial v}$ für Gase wie für Flüssigkeiten stets negativ ist, alle Isothermenstücke beiden Axen die convexe Seite zukehren, folglich muss der Treffpunkt der beiden hervorgehobenen Isothermen ein Inflexionspunkt sein, das heisst, für ihn müssen wir ausserdem noch haben [1])

43) $$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{v_1 = v_2} = 0.$$

Hiernach ist der kritische Punkt auf der kritischen Isotherme bestimmt durch die drei Gleichungen [1]):

44) $$v_1 = v_2, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\vartheta = 0.$$

Ausserdem ist

$$\vartheta_1 = \vartheta_2, \qquad p_1 = p_2,$$

wie auf jeder Verdampfungsisotherme. Die drei Gleichungen

$$v_1 = v_2, \qquad p_1 = p_2, \qquad \vartheta_1 = \vartheta_2$$

besagen nichts weiter, als dass dieselben kritischen Daten, welche dem Gase zugehören, auch für die Flüssigkeit maassgebend sind. Zur Bestimmung der kritischen Daten aber haben wir die beiden Formeln

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0.$$

Diese nun gelten für jedes Ende der beiden kritischen Isothermen des Dampfes und der Flüssigkeit. Mit je einer Gleichung für eine der kritischen Isothermen zusammen bestimmen sie die drei kritischen Daten und da die zwei Werthsysteme, die wir so für diese Daten erhalten, dieselben sein müssen, so folgt, dass die Enden der beiden Isothermen im kritischen Punkte nicht bloss zusammentreffen, sondern daselbst auch untrennbar verschmelzen. In diesem Punkte und dessen unmittelbarer Umgebung zu beiden Seiten sind also allerdings die beiden Isothermen eins, so dass daselbst die eine Isotherme genau in die andere einbiegt. Aber daraus folgt noch nicht, dass auch darüber hinaus die beiden Isothermen mit einander verschmolzen sind, sie können sich später nach ganz verschiedenen Richtungen fortsetzen, ebenso wie die beiden Grenzcurven. Aus den thermodynamischen Erwägungen wenigstens kann das nicht erwiesen werden. Indessen sieht man, dass überhaupt der Nachweis der Existenz der Bedingungsgleichungen 44) für den kritischen Punkt kein genügender ist. Er setzt voraus, dass die beiden kritischen Isothermen im kritischen Punkte die Grenzcurven berühren und dort auch gewissermaassen die gerade Isotherme enthalten. Ist das der Fall, so müssen $\frac{\partial p}{\partial v}$ und $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}$

[1]) Der Satz soll nach Duhem von Sarrau herrühren.

für diese Isothermen verschwinden. Ist das aber nicht der Fall, indem die beiden kritischen Isothermen im kritischen Punkte, wenn auch unter sehr flachem Winkel, zusammentreffen, so würden wir nur schliessen können, dass im kritischen Punkte selbst ein Uebergang von der einen Isotherme in die andere geschieht. Noch mehr Zweifel an der genauen Richtigkeit der beiden Bedingungsgleichungen entstehen dadurch, dass, wie Regnault, Herwig, Battelli und Andere bemerkt haben, die geraden Isothermenstücke nicht genau parallel der v-Axe laufen, das heisst, dass, auch wenn Condensation stattfindet, der Druck nicht gleich bleibt, sondern etwas zunimmt. Ist das, wie Battelli[1]) vermuthet, in der Natur der Dämpfe selbst begründet, so wäre auf den geraden Isothermen nicht genau $(\partial p)_\vartheta = 0$ und wir hätten also auch den Erweis der Gleichung

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0$$

für den kritischen Punkt verloren. Höchstens die Gleichung

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$$

könnte bestehen, weil die Condensationsisothermen, wenn sie auch nicht parallel der v-Axe verlaufen, doch anscheinend gerade Linien bleiben. Dass die Thermodynamik die Existenz der Gleichung $(\partial p)_\vartheta = 0$ während der Condensation anscheinend streng fordert, hätte dann seine Begründung darin, dass sie in ihrer gegenwärtigen Bearbeitung nicht von allen Eigenschaften der Gase und Flüssigkeiten Notiz nimmt, namentlich nicht von denjenigen, welche sich auf Flächenveränderungen beziehen.

Weiter sahen wir, dass auch auf der Isotherme gebildet

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0$$

an die Bedingung gebunden ist, dass der Dampf gesättigt ist, denn diese Gleichung ist abgeleitet aus der Bedingung, die für jede der geraden Isothermenstücke besteht, dass nämlich $(\partial p)_\vartheta = 0$ ist und diese Bedingung kann nur einen Sinn haben, wenn der Dampf gesättigt ist und bleibt. Dadurch aber wird es zweifelhaft, ob es überhaupt zulässig ist,

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0$$

aus der Zustandsgleichung allein abzuleiten, die ja im Grunde nichts enthält, was die Bedingung der Sättigung erkennen lässt; und wendet man diese Gleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = 0$$

[1]) Physikalische Revue, Bd. II, S. 162.

nackt auf die Zustandsgleichung an, so setzt man voraus, dass letztere für gewisse Werthsysteme Sättigungszustände angeben kann, also im kritischen Zustande mit der geraden Verdampfungs-Isotherme so vollständig zusammenfällt, dass man sie von ihr zu beiden Seiten des kritischen Punktes gar nicht trennen kann, also eigentlich, was erst erwiesen werden soll. Kurz, man kommt aus den Bedenken gar nicht heraus und kann sich nur darauf berufen, dass wir Zustandsgleichungen anzugeben in der Lage sind, welche bei Anwendung der Bedingungen unter 44) zu Werthen für die kritischen Daten führen, die den Beobachtungen nahezu entsprechen, woraus wir schliessen, dass diese Bedingungen, wenn sie auch nicht als nothwendig erwiesen werden können, ja, wenn sogar zu vermuthen steht, dass sie, streng genommen, überhaupt nicht bestehen, doch angenähert richtig jedenfalls sind. Das heisst, die Erfahrung widerspricht ihnen nicht unmittelbar.

In der van der Waals'schen Zustandsgleichung führt die Gleichsetzung der drei Wurzeln für das Volumen (S. 418) im kritischen Zustande zu den nämlichen Beziehungen, welche die Bedingungsgleichungen unter 44) nach dieser Gleichung ergeben würden. Dabei kommt freilich die erste dieser Bedingungsgleichungen nicht in Betracht, sie ist durch die beiden anderen und die Zustandsgleichung mit erfüllt. Die Gleichungen

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$$

geben nämlich den Werth für $v' = 3b$ und

$$\vartheta' = \frac{8a}{27Rb};$$

setzt man diese Werthe in die Zustandsgleichung ein, so resultirt der Werth von

$$p' = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2},$$

also folgen ganz dieselben Gleichungen, die wir früher durch Gleichsetzung der drei Wurzeln erhalten haben. Die Gleichheit dieser drei Wurzeln ist also eine nothwendige Folge der beiden Bedingungsgleichungen

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0.$$

Gleiches gilt selbstverständlich von der Clausius'schen Gleichung und ihren Verallgemeinerungen. Mit der van der Waals'schen Gleichung dagegen, wie sie dem Virialprincipe nach eigentlich lauten sollte (S. 367), sind alle drei Bedingungsgleichungen unter 44) nicht verträglich, nur zwei von den drei Gleichungen können zusammen bestehen.

Eine wichtige Folge darf aber nicht verschwiegen werden. Sind die sogenannten „Constanten" der Zustandsgleichung eigentlich nicht

Constanten — was beispielsweise für die „Constanten“ a, b der van der Waals'schen Gleichung erwiesen worden ist —, so darf man aus den Werthen, die man unter Benutzung der Gleichungen 44) für sie erhält, nicht auf ihre Werthe für andere Zustände schliessen, denn diese Gleichungen haben nur Sinn für kurze Strecken der kritischen Isotherme zu beiden Seiten des kritischen Zustandes, nicht weiter weder rechts noch links, weil eben die Bedingung der Sättigung nicht beachtet ist. Alles dieses muss erwähnt werden, damit man nicht mehr verlangt, als bei den gegenwärtigen Kenntnissen geleistet werden kann. Wir würden weiter sein, wenn das experimentelle Material trotz seiner Massenhaftigkeit nicht gar so mangelhaft wäre.

Nachdem wir erkannt haben, dass die Grenzcurve bis zur kritischen Isotherme ansteigt und darüber hinaus gerade Verdampfungsstrecken nicht vorhanden sind, wird auch die Bedeutung des Namens [1]), der dieser Curve beigelegt ist, klar. Sie theilt das p, v-Blatt in zwei Theile, einen, den sie einfasst und welcher alle Punkte enthält, welche dem flüssigen und dem gasförmigen Zustande entsprechen, einen zweiten, den sie ausschliesst, und in welchem die Punkte entweder nur dem flüssigen oder nur dem gasförmigen Zustande entsprechen. Sie grenzt die Gebiete des gleichzeitigen und des getrennten Bestehens der beiden Aggregatzustände gegen einander ab.

Es ist bis jetzt immer angenommen worden, dass eine Flüssigkeit, sobald sie unter dem Drucke, der auf ihr lastet, die zufolge der Spannungsgleichung erforderliche Temperatur hat, auch sofort zu verdampfen beginnt; und weiter, dass ein Dampf, sobald er gesättigt ist, bei jeder Druckvermehrung, die nicht mit Wärmezuführung verbunden ist, sofort in Flüssigkeit überzugehen anhebt. Das ist nun, wie die Erfahrung gelehrt hat, nicht immer der Fall, vielmehr kann einerseits eine Flüssigkeit unter höherer Temperatur, als dem Drucke entspricht, noch Flüssigkeit bleiben und ebenso ein gesättigter Dampf unter höherem Drucke, als seiner Temperatur zukommt, noch als Dampf bestehen. Man spricht von überhitzten Flüssigkeiten und übersättigten Dämpfen. Der zum Schaden unserer Wissenschaft so jung verstorbene Robert Helmholtz hat die Bedingungen hierfür eingehend studirt. Eine der wichtigsten ist Reinheit und Staubfreiheit des Raumes, in dem die Substanzen sich befinden, und der Substanzen selbst. Ebenso wichtig ist Glätte der Gefässwände, welche die Substanzen einschliessen.

Es waren wohl mit diese Erscheinungen, welche James Thomson veranlasst haben, an Stelle der geraden Verdampfungsisothermen die gewellte Strecke zu setzen. Berechtigung hierzu gab ihm die aus der Thermodynamik gewonnene Einsicht, dass insbesondere die äussere Arbeit bei der Verdampfung von dem Wege, auf dem die Verdampfung

[1]) Er soll übrigens von Zeuner herrühren.

geschieht, unabhängig ist (S. 434). Diese Arbeit $\int p\,dv$ ist nach Gleichung 40) im voraufgehenden Abschnitte nur abhängig von den Endabscissen und ganz unabhängig von dem Integrationswege. Soweit dieser also durch die gerade Isotherme angezeigt wird, konnte letztere in der That auch durch eine gewellte Linie ersetzt werden. Dabei war jedoch zu beachten, dass, da der Werth dieser Arbeit, nämlich $p(v_1 - v_2)$, zahlenmässig dem Rechteck gleich ist, welches von der geraden Isotherme, der v-Axe und den beiden einander gleichen Ordinaten der geraden Isotherme eingeschlossen wird, die gewellte Linie so lief, dass sie über der geraden Isotherme ebenso viel von dem Blatt ausschnitt wie unter der Isotherme. Die Linie konnte dann immer noch beliebig viele Wellen erhalten. James Thomson zeichnete sie mit zwei Wellen und erhielt so die in Fig. 5 dargestellte Form, welche bei gewisser Wahl der Constanten a, b auch aus der van der Waals'schen Gleichung folgt. Darin hat man oft eine Bestätigung aus der Thermodynamik für die van der Waals'sche Gleichung gesehen. Sehr mit Unrecht, denn die Thermodynamik vermag schon deshalb nichts über die Form der gewellten Strecke vorauszusagen, weil diese Form in ihren Gleichungen gar keine Rolle spielt. Wohl aber kann man umgekehrt Vieles aus der Thermodynamik anführen, was zu Gunsten der geraden Isotherme spricht. Ja, wären die oben bezeichneten Erscheinungen überhitzter Flüssigkeiten und übersättigter Dämpfe und noch einige andere nicht, so könnte der Gedanke von James Thomson, die gerade Isotherme durch eine gewellte zu ersetzen, nur als ein sehr unglücklicher bezeichnet werden. So aber lässt er sich dazu verwenden, um wenigstens in den physikalisch möglichen Theilen der gewellten Linie in den Theilen $\alpha\beta$ und $\delta\varepsilon$ Isothermen (wenngleich noch in keiner Weise geprüfte) für den übersättigten Dampf bezw. die überhitzte Flüssigkeit zu sehen [1]).

Verfolgen wir den kritischen Zustand weiter, so ergiebt sich, weil dabei $v_1 = v_2$ ist, nach Gleichung 40)

45) $$\int p\,dv = 0.$$

Im kritischen Zustande bedingen Verdampfung und Verflüssigung weder Arbeitsleistung noch Arbeitsverlust.

Zur Ableitung von Formeln für den kritischen Zustand kann dieser Satz nicht benutzt werden, weil er zu Identitäten führt.

Ferner wegen 28)

46) $$r = 0.$$

Im kritischen Zustande erfordert die Verdampfung

[1]) Neuerdings wird von mehreren Seiten behauptet, dass auch der Theil $\beta\gamma\delta$ physikalisch realisirbar ist, wenn Flächenkräfte hinzugenommen werden. Das ist möglich, dann muss aber die ganze Theorie umgearbeitet werden, auch in der Thermodynamik.

keine Wärmezufuhr und bedingt die Verflüssigung keinen Wärmegewinn.

Die Gleichungen 27), 26), 25) und 23_3) ergeben dann:

Im kritischen Zustande haben Flüssigkeit und Dampf gleiche Entropie, gleiche freie Energie, gleiche innere Energie und gleiche specifische Wärme.

Kurz, man sieht, im kritischen Zustande ist es nicht leicht, einen Unterschied zwischen dem flüssigen und gasförmigen Theile anzugeben, da alle Merkmale, die sonst zur Trennung herangezogen werden können, versagen. Im kritischen Zustande kann anscheinend ein Gas als Flüssigkeit und eine Flüssigkeit als Gas beansprucht werden. Wann beginnt also eine Flüssigkeit eine wirkliche Flüssigkeit zu sein, und wann ein Gas wirklich ein Gas? Nach Besprechung einiger Vorschläge zur definirenden Beantwortung dieser Frage schlägt Herr Thiesen folgende Fassung vor[1]):

Eine Substanz ist als flüssig oder gasig zu bezeichnen, je nachdem ihre Dichte grösser oder kleiner ist als die kritische Dichte.

Aber was ist eine Substanz, wenn sie gerade die kritische Dichte hat? Ist sie flüssig oder gasig? Den uns am meisten interessirenden Fall umfasst die Definition nicht. Eine solche Definition ist eigentlich auch ziemlich unfruchtbar. Die unterscheidenden Merkmale fehlen im kritischen Zustande und wachsen nach beiden Seiten an, und zwar bis zu einer bestimmten Höhe so rasch, dass man schon sehr bald nicht in Zweifel ist, was man vor sich hat.

Der folgende Satz scheint selbstverständlich.

Die Dampfspannungscurve endet oder beginnt physikalisch im kritischen Punkte.

Einen weiteren, für das Folgende sehr wichtigen Satz erhalten wir aus der Betrachtung der specifischen Wärmen im kritischen Zustande. Wir haben diese für den Dampf mit c_d, für die Flüssigkeit mit c_f bezeichnet. Es gelten diese Grössen ihrer Definition nach für variabelen Druck, indem während der Wärmezuführung der Sättigungszustand erhalten bleiben soll. Nach der allgemeinen Definition der specifischen Wärme hätten wir hiernach

$$47_1) \qquad c_d = \vartheta \frac{d S_1}{d \vartheta} = \vartheta \left(\frac{\partial S_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial S_1}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right),$$

$$48_1) \qquad c_f = \vartheta \frac{d S_2}{d \vartheta} = \vartheta \left(\frac{\partial S_2}{\partial \vartheta} + \frac{\partial S_2}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right),$$

also zufolge 34) in Abschnitt 50

---

[1]) In dem sehr lesenswerthen Aufsatze: Wann werden Gase flüssig? Zeitschrift für comprimirte und flüssige Luft 1897, Nr. 5.

$$47_2) \quad c_d = -\frac{\vartheta}{J}\frac{d}{d\vartheta}\left[\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \vartheta}\right)_p\right] = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \vartheta \partial p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right),$$

$$48_2) \quad c_f = -\frac{\vartheta}{J}\frac{d}{d\vartheta}\left[\left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial \vartheta}\right)_p\right] = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial \vartheta \partial p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right).$$

Aber wir haben nach 108) in Abschnitt 19

$$v_1 = \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial p}\right)_\vartheta, \qquad v_2 = \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial p}\right)_\vartheta,$$

somit

$$47_3) \quad c_d = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right),$$

$$48_3) \quad c_f = -\frac{\vartheta}{J}\left(\frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right).$$

Nun haben wir gesehen, dass im kritischen Zustande $\frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}$ sowohl wie $\frac{\partial v_2}{\partial \vartheta}$, unter der gerade hier maassgebenden Bedingung gebildet, dass der Sättigungszustand erhalten bleiben soll, unendlich gross werden, also ergiebt sich:

Im kritischen Zustande sind die specifischen Wärmen c_d, c_f, welche unter Erhaltung des Zustandes allein zur Erwärmung erforderlich sind, unendlich gross.

Das bedeutet eigentlich, im kritischen Zustande kann eine Flüssigkeit nicht erhalten bleiben, wenn ihr Wärme zugeführt und ein Gas nicht, wenn ihm Wärme entzogen wird. Im ersten Falle wandelt sich die Substanz sofort in ein Gas um, im zweiten sofort in eine Flüssigkeit. In beiden Fällen ist also der gesättigte Dampf verschwunden, also der vorgeschriebenen Bedingung nicht genügt.

Ich will gleich hier das Missverständniss aufhellen, auf welches S. 438 hingewiesen ist. Von manchen Forschern wird die Behauptung aufgestellt, der obige Satz gelte auch für die gewöhnliche specifische Wärme bei constantem Drucke. Es wird dabei so geschlossen. Zufolge Gleichung 61) in Abschnitt 16 ist

$$c_p = c_v + \frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}.$$

Nun ist c_v, wie leicht zu ersehen, stets endlich und da $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ im kritischen Zustande unendlich ist, muss c_p unendlich sein. Aber hier fehlt jeder Nachweis, dass dieses $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$, welches für constanten Druck gilt, mit der oben in gleicher Weise bezeichneten Grösse identisch ist. Das kann kaum der Fall sein, denn diese letztere Grösse bezieht sich auf den constanten Sättigungszustand, muss also für variabelen

Druck gerechnet werden. Die Grössen c_d und c_f gehen in hinlänglicher Entfernung vom kritischen Zustande in das c_p für das Gas bezw. das c_p für die Flüssigkeit über, aber sie sind nicht diesen c_p im kritischen Zustande gleich, sondern von diesen durchaus verschieden. Es wäre sonst auch gar nicht zu verstehen, wie z. B. eines von ihnen — wie bald gezeigt werden wird — negativ sein kann. Die gewöhnliche specifische Wärme bei constantem Drucke, wie gross sie auch im kritischen Zustande sein mag (und sie ist in diesem Zustande in der That sehr gross), braucht in diesem Zustande doch nicht unendlich gross zu sein[1]). Folglich ist auch das Verhältniss

$$k = \frac{c_p}{c_v}$$

im kritischen Zustande nicht nothwendig unendlich gross.

Darauf, dass $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ nach der van der Waals'schen Gleichung und nach der Clausius'schen im kritischen Zustande unendlich gross sein soll (S. 406) und deshalb auch c_p und k im gleichen Zustande unendlich gross sein müssen, darf man sich nicht berufen, denn das sind eben besondere Gleichungen, die allgemein gültig nicht sind und nicht sein können. Die wirkliche Zustandsgleichung mag für die Grösse $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ einen endlichen Werth geben.

Auch darauf sich zu berufen, ist nicht zulässig, dass ja im kritischen Zustande

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0$$

sein soll, also doch $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$, welches gleich

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \Big/ \frac{\partial p}{\partial v}$$

ist, gleich ∞ sein müsse. Denn erstens ist die Richtigkeit jener Bedingungsgleichung, wie wir sahen, sehr anfechtbar, und zweitens gilt sie für den gesättigten Zustand, also durchaus nicht überhaupt für eine Isotherme, sondern nur sofern diese mit einer geraden Condensationsisotherme zusammenfällt.

Das aber scheint aus Allem, was wir bis jetzt über das Verhalten der Gase wissen, zu folgen, dass die specifische Wärme für constanten Druck und ebenfalls ihr Verhältniss zu der specifischen Wärme für constantes Volumen im kritischen Zustande den grössten Werth erreichen, den diese Grössen überhaupt je erlangen, wenn sie auch nicht

[1]) Diesen Standpunkt vertritt, wie ich sehe, auch Herr Duhem (l. c., p. 90), dessen oft citirten Aufsatz ich nicht anders als meisterhaft bezeichnen kann.

nothwendig unendlich gross werden. Man hat also

$$49) \qquad \left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_{v_1=v_2} = 0, \quad \left(\frac{\partial k}{\partial v}\right)_{v_1=v_2} = 0.$$

52. Spannung, Dichte, Verdampfungswärme und specifische Wärme der Flüssigkeiten und Dämpfe.

Zur Klarstellung der dargelegten Theorie führe ich einige Zahlenergebnisse an.

Wegen der praktischen Bedeutung hat das grösste Interesse die Bestimmung der Spannungscurven der Dämpfe erweckt. In dieser Beziehung haben wir für manche Dämpfe, so namentlich für Wasserdampf, sehr ausgedehnte Versuchsreihen. Es ist nicht Aufgabe dieses Buches, Untersuchungsmethoden zu beschreiben und Ergebnisse in Tabellen vorzuführen. Ich theile deshalb nur einige Zahlen mit, weil sie zur Verdeutlichung der Verhältnisse diensam sind. Im Allgemeinen steigt die Spannkraft der Dämpfe sehr rasch mit wachsenden Temperaturen. Nach Regnault, dessen Bestimmungen in dieser Hinsicht mit denen von Magnus sehr genau zusammen kommen, haben wir für die Spannkraft des Wasserdampfes die nachfolgenden Zahlenwerthe:

Temperatur °C.	Spannkraft mm	Temperatur °C.	Spannkraft mm	Temperatur °C.	Spannkraft mm
— 30	0,386	10	9,165	110	1075,37
— 20	0,927	20	17,391	120	1491,28
— 10	2,093	30	31,548	130	2030,28
0	4,600	40	54,906	140	2717,63
		50	91,982	150	3581,23
		60	148,791	160	4651,62
		70	233,093	170	5961,66
		80	354,643	180	7546,39
		90	525,392	190	9442,70
		100	760,000	200	1 1688,96

Ich schliesse hier gleich die für noch höhere Temperaturen von Cailletet und Colardeau[1]) erhaltenen Zahlen an:

Temperatur °C.	Spannkraft Atm.	Temperatur °C.	Spannkraft Atm.
200	15,3[2])	300	86,2
225	25,1	325	121,6
250	39,2	350	167,5
275	59,4	375	200,5.

[1]) Physikalische Revue, Bd. I, S. 21. — [2]) Regnault 15,38 Atmosphären.

Man sieht, wie beschleunigt die Spannkraft mit wachsender Temperatur in die Höhe geht. Für die 30 Grade von — 30 bis 0° wächst sie nur um 4,214 mm, dagegen für die von 70 bis 100° um 526,907 mm, also um mehr als das 100fache, für die von 170 bis 200° gar um mehr als das 1000fache, vollends über 300° um mehr als das 10000fache.

Bei anderen Dämpfen wächst die Spannkraft noch stärker mit der Temperatur, so von 0 bis 100° bei Alkohol um 1682,1, bei Holzgeist um 2378,3, bei Schwefelkohlenstoff um 3197,5, bei Aether gar um 4767,3 mm, letzteres ist mehr als das Sechsfache des Anwachsens bei Wasserdampf. Selbstverständlich stehen auf der anderen Seite Substanzen mit weit geringeren Spannkräften, so Quecksilberdampf mit einer Spannkraft von 0,015 mm bei 0°, 0,21 mm bei 100°, 18,25 mm bei 200°, 242,15 mm bei 300°, 1587,96 mm bei 400°, 6520,25 mm bei 500° u. s. f., so dass Quecksilberdampf erst bei 470° etwa die Spannkraft hat, welche Aether schon bei 100° aufweist.

Für Kohlensäure giebt Amagat folgende Tabelle[1]):

Temperatur °C.	Spannung Atm.	Dichte		Temperatur °C.	Spannung Atm.	Dichte	
		Flüssigk.	Dampf			Flüssigk.	Dampf
0	34,3	0,914	0,096	18	53,8	0,786	0,176
1	35,2	910	099	19	55,0	776	183
2	36,1	906	103	20	56,3	766	190
3	37,0	900	106	21	57,6	755	199
4	38,0	894	110	22	59,0	743	208
5	39,0	888	114	23	60,4	731	217
6	40,0	882	117	24	61,8	717	228
7	41,0	876	121	25	63,3	703	240
8	42,0	869	125	26	64,7	688	252
9	43,1	863	129	27	66,2	671	266
10	44,2	856	133	28	67,7	653	282
11	45,3	848	137	29	69,2	630	303
12	46,4	841	142	30	70,7	598	334
13	47,5	831	147	30,5	71,5	574	356
14	48,7	822	152	31	72,3	536	392
15	50,0	814	158	31,25	72,8	497	422
16	51,2	806	164	31,35	72,9	464	464
17	52,4	796	170				

Die beiden ersten Spalten geben den Verlauf der Spannungscurve, die beiden letzten zusammen mit der zweiten den der Grenzcurve. Amagat hat auch diese Curve gezeichnet und mit anderen in Bd. II, S. 36 der Physikalischen Revue veröffentlicht. Man sieht, dass die

[1]) l. c., S. 136.

Spannungscurve fast geradlinig mit geringer Convexität zur Temperaturaxe aufsteigt. Der linke Ast der Grenzcurve steigt steil und stetig sich von der Druckaxe, der er die convexe Seite zuwendet, entfernend zur Höhe, der rechte geht sanft geneigt die convexe Seite nach beiden Axen gerichtet empor. Die Aeste vereinigen sich in einem breiten Gipfel im kritischen Punkte.

Für Sauerstoff giebt von Wroblewski

bei	— 123,7	— 129,8	— 135,8	— 141,58	— 143,85	— 145,89° C.
die Spannkraft . . .	43,5	35,28	28,40	20,63	18,61	16,37 mm,

für Stickstoff

bei	— 147	— 150,1	— 153,24	— 157,67	— 160,06° C.
die Spannkraft	30,90	25,93	21,46	15,46	14,07 mm.

Diese Zahlen sind wohl zu verstehen und von den Drucken, deren es bedarf, die Gase zu verflüssigen, zu trennen. Nachdem Sauerstoff durch Compression verflüssigt ist, entwickeln seine Dämpfe bei — 123,7° eine Spannkraft von 43,5 mm. Die 16,37 mm Spannkraft des Sauerstoffdampfes bei — 145,89° sind ebenso zu deuten, wie die gleiche Spannkraft des Wasserdampfes bei + 19,5° u. s. f.

Die Thatsache, dass verschiedene Dämpfe für gleiche Temperaturen so verschiedene Spannkräfte aufweisen, pflegt man auch so auszudrücken, dass verschiedene Flüssigkeiten bei gleichem Drucke, als welchen man den normalen Atmosphärendruck wählt, verschiedene Siedetemperatur haben. Bei je höherer Temperatur eine Flüssigkeit siedet, um so geringer ist die Dampfspannung unter sonst gleichen Umständen.

Es ist oft versucht worden, die Spannkräfte der Dämpfe in Beziehung zu einander zu setzen. Dalton stellte das nach ihm benannte Gesetz auf, dass die Spannkräfte der Dämpfe in gleichen Abständen von den Siedetemperaturen ihrer Flüssigkeiten einander gleich sein sollten. Der Alkohol siedet bei etwa 78,4°, d. h. die Spannkraft seines Dampfes ist dann 760 mm, das Wasser erst bei 100°, Wasserdampf bei 90° und Alkoholdampf bei 68,4° sollen also nach Dalton gleiche Spannung haben. Ungefähr stimmt das auch in diesem Falle, allgemein jedoch nicht. Ich werde hierauf im nächsten Abschnitte eingehen.

Zur analytischen Darstellung der Spannung der Dämpfe als Function der Temperatur hat man sich früher einer Formel von Biot bedient und bedient sich deren noch jetzt. Man setzt

$$\log p = a + b\alpha^{\vartheta} + c\beta^{\vartheta},$$

woselbst a, b, c, α, β aus den Beobachtungen zu ermittelnde Constanten bedeuten. Diese Formel, welche theoretisch nicht zu begründen ist,

hat sich in der Anwendung ganz gut bewährt, doch freilich nicht über bestimmte Intervalle hinaus.

Aus gewissen theoretischen Erwägungen heraus hat Bertrand eine einfachere Formel ermittelt[1]), nämlich

$$p = P \frac{\vartheta^{\alpha}}{(\vartheta + a)^{\beta}}.$$

Nach Cailletet und Colardeau[2]) sind für Wasserdampf die Constanten dieser Formel

$$\log P = 14{,}00527, \quad a = 127, \quad \alpha = 57{,}074, \quad \beta = 59{,}572.$$

Es kommen also ungeheure Zahlen in Anwendung. Die Formel stimmt mit den Erfahrungen sehr gut überein. Ihre Differenzen gegen die erwähnten Beobachtungen sind

bei	100	125	150	175	200	225	250	275	300°
	0	0	−0,2	−0,4	−0,5	−0,5	−0,3	−0,3	0
				325	350	375°			
				+0,4	+0,3	0.			

Die Uebereinstimmung würde eine noch grössere sein, wenn zur Berechnung der Constanten alle Beobachtungen benutzt worden wären, was, wie die Differenzreihe erkennen lässt, nicht der Fall gewesen ist.

Die Thermodynamik bietet die Mittel, rationelle Formeln für die Spannungscurve auch aus der Zustandsgleichung abzuleiten. Nämlich wir sahen, dass die Dampfspannung und die specifischen Volumina von Dampf und Flüssigkeit zu einander in der Beziehung standen:

$$p(v_1 - v_2) = \int_{v_2}^{v_1} p\, dv.$$

Zugleich haben wir bemerkt, dass der Weg, auf dem die Integration bewirkt wird, ganz gleichgültig ist. Nehmen wir als solchen Weg die Isotherme, die zu derjenigen Temperatur ϑ gehört, welcher der Dampfdruck p entspricht, so können wir p aus der betreffenden Zustandsgleichung als Function von v und diesem ϑ ableiten und in das Integral einsetzen. Bei der Integration ist dann nur v als Variabele zu betrachten. Das Resultat ist hiernach eine Formel

$$p(v_1 - v_2) = f(v_1, v_2, \vartheta).$$

Sind nun die Zustandsgleichungen für den Dampf und für die Flüssigkeit

$$\varphi_1(p, v_1, \vartheta) = 0, \quad \varphi_2(p, v_2, \vartheta) = 0,$$

so berechnen wir aus diesen v_1 und v_2 als Functionen von p, ϑ. Setzen

---

[1]) Thermodynamique, Cap. IX.

[2]) Physikalische Revue I, S. 21.

wir das in die obige Formel ein, so folgt eine Gleichung

$$\psi(p, \vartheta) = 0,$$

welche eben die Spannungsformel ist.

Ich will dieses Verfahren an der Clausius'schen Formel erklären, und zwar in der von Clausius selbst vorgenommenen Erweiterung [1]). Demnach ist nach Gleichung 5) in Abschnitt 46

$$p = \frac{R\vartheta}{v - b} - R\frac{a'\vartheta^{-n} - b'}{(v + \beta)^2}\vartheta.$$

Also wird

$$\int_{v_2}^{v_1} p\,dv = R\vartheta\left[\int_{v_2}^{v_1}\frac{dv}{v-b} - (a'\vartheta^{-n} - b')\int_{v_2}^{v_1}\frac{dv}{(v+\beta)^2}\right]$$

$$= R\vartheta\left[log\,\frac{v_1 - b}{v_2 - b} + (a'\vartheta^{-n} - b')\left(\frac{1}{v_1+\beta} - \frac{1}{v_2+\beta}\right)\right].$$

Nach der obigen Regel haben wir also v_1 und v_2 zu eliminiren aus den drei Gleichungen

$$\frac{p}{R\vartheta}(v_1 - v_2) = log\,\frac{v_1 - b}{v_2 - b} + (a'\vartheta^{-n} - b')\left(\frac{1}{v_1+\beta} - \frac{1}{v_2+\beta}\right),$$

$$\frac{p}{R\vartheta} = \frac{1}{v_1 - b} - (a'\vartheta^{-n} - b')\frac{1}{(v_1+\beta)^2},$$

$$\frac{p}{R\vartheta} = \frac{1}{v_2 - b} - (a'\vartheta^{-n} - b')\frac{1}{(v_2+\beta)^2}$$

und würden dann die Spannungsgleichung erhalten. Ohne Weiteres ist diese Elimination nicht möglich. Clausius hat gezeigt, wie man mit Hülfe von Näherungsrechnungen doch zu jeder Temperatur die zugehörige Spannung zu ermitteln vermag.

Thiesen hat eine andere thermodynamische Beziehung für die Ableitung der Spannungsgleichung vorgeschlagen, nämlich die in Abschnitt 50 unter 26) gegebene

$$F_1 - F_2 = -p(v_1 - v_2) = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv.$$

Für die Integration wählte er nicht isothermische Wege der Zustandsgleichungen, sondern verschiedene andere. Einer ist im p, ϑ-Blatte gelegen und führt von einem Punkte der Spannungscurve längs einer geschlossenen Linie um den kritischen Punkt herum zu diesem Punkte zurück. Die geschlossene Linie besteht aus zwei Parallelen zur p-Axe und zwei Parallelen zur ϑ-Axe. Einen anderen Weg wählte Herr Thiesen im ϑ, v-Blatte, und zwar ganz analog. Die Formeln,

[1]) Wied. Ann., Bd. 14, S. 279.

zu denen er auf diese mathematisch elegante Weise gelangt, sind noch nicht anwendbar, oder noch nicht angewendet[1]).

Kehren wir zur Clausius'schen Gleichung zurück, so geben Cailletet und Colardeau für Wasser an

$$a' = 4033{,}869; \quad b' = 0{,}8320; \quad n = 1{,}1918.$$

Hiermit und mit den Angaben von Clausius selbst berechnen sie die Drucke des Wasserdampfes für verschiedene Temperaturen und erhalten als Differenzen in Atmosphären

bei	100	125	150	175	200	225	250	275	300°
	0,0	+0,1	0,0	−0,2	−0,2	+0,1	+0,3	−0,1	0,0

325	350	375°
0,0	−0,2	0,0.

Die Uebereinstimmung ist wohl als ausgezeichnet zu erklären, zumal auch hier die Constanten a', b', n nicht aus allen Beobachtungen abgeleitet sind.

Clausius selbst hat seine Formel für Aether an den Beobachtungen von Regnault geprüft und zwischen -20^0 und $+190^0$ eine geradezu wunderbare Uebereinstimmung gefunden. Die grösste Abweichung vom beobachteten Drucke — bei 180^0 — beträgt zwischen 0 und 190^0 nur $\frac{1}{60}$ und ist sonst stets kleiner als $\frac{1}{100}$, bei -20^0, wo der Druck an sich schon relativ gering ist, findet sich die Abweichung zu etwa $\frac{1}{40}$.

Battelli[2]) hat das später für Aether und für Schwefelkohlenstoff bestätigt, namentlich bei Anwendung der von ihm angegebenen Form [Gleichung 7), Abschnitt 46].

Die Formel von van der Waals passt nicht so gut. Doch darf freilich nicht übersehen werden, wie viel Constanten mehr die Clausius'sche Gleichung in ihrer Verallgemeinerung hat.

Die Spannung der Dämpfe über einer Flüssigkeit muss übrigens, wie zuerst William Thomson (jetzt Lord Kelvin) theoretisch nachgewiesen hat, von der Störung der Oberfläche der Flüssigkeit abhängig sein, sie ist grösser über einer convexen, kleiner über einer concaven Fläche, als es sonst der Fall sein würde. Das betrifft aber nur eine Seite der Frage, die Spannung muss auch von den Anziehungskräften zwischen den Gefässwänden und den Dämpfen und Flüssigkeiten, sowie von den Anziehungskräften zwischen den Dämpfen und den Flüssigkeiten selbst abhängen. Hierauf einzugehen, ist im gegenwärtigen Stande unseres Wissens unmöglich.

Viel schwieriger als die Ermittelung der Dampfspannung ist die der Dampfdichte, deshalb ist das hierüber vorliegende Material viel-

[1]) l. c., S. 4, übrigens ist auch nicht recht ersichtlich, wie die Anwendung dieser Formeln gedacht ist.

[2]) Physikalische Revue I, 182, 307.

fach widerspruchsvoll; so viel weiss man jedenfalls, dass die Dichte der Dämpfe nicht aus dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze zu ermitteln ist. Wenn Flüssigkeit unter einem bestimmten Drucke und der diesem angemessenen Temperatur verdampft, haben wir gesättigten Dampf vor uns. Die Dichte dieses gesättigten Dampfes ist, was man gewöhnlich als Dampfdichte bezeichnet, insbesondere wenn es sich um Verdampfung unter Atmosphärendruck handelt. Wir haben schon bemerkt (S. 125), dass diese Dampfdichten als zu einander im Verhältniss der Molekulargewichte stehend angesehen werden können. Denken wir uns alle Flüssigkeit verdampft, so bleibt der Dampf gesättigt, sofern wir weder Druck noch Temperatur ändern. Erhöhen wir die Temperatur, so ist der Dampf wärmer, als seiner Spannung entspricht. Man nennt den Dampf überhitzt. Erniedrigen wir den Druck, so wird der Dampf ungesättigt. Offenbar gehen aber durch beide Operationen Dämpfe in Gase über, das heisst in Substanzen, die nicht bei Temperaturerniedrigung oder Druckerhöhung oder bei Temperaturerniedrigung und Druckerhöhung sofort sich zu Flüssigkeiten condensiren, wie es gesättigte Dämpfe thun (abgesehen vom Ausnahmefall der Uebersättigung). Gesättigte Dämpfe sind also die Schlussglieder in der Reihe der Gase, und der gesättigte Dampfzustand ist der Endzustand eines Gases, bevor dieses in eine Flüssigkeit übergeht. Würden nun die Dämpfe dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze gehorchen, so müsste bei gegebener Temperatur ihre Dichte immer umgekehrt proportional ihrer Spannung bleiben. Wie wenig das der Fall ist, ergeben bereits die früher für einen so stark überhitzten Dampf wie Luft bei 0^0 mitgetheilten Zahlen. Für Wasserdampf haben wir eingehende Untersuchungen von Fairbairn und Tate[1]). Nach diesen Untersuchungen ist die Dichte der gesättigten Wasserdämpfe innerhalb des Temperaturintervalls 58 bis 145^0 (entsprechend der Spannung 135,5 bis 3125,55 mm) immer grösser, als dem Mariotte'schen Gesetze entspricht. Herwig[2]) glaubte aus seinen Bestimmungen das Gesetz entnehmen zu müssen, dass das Verhältniss Spannung mal Dichte des gesättigten Dampfes zum gleichen Producte bei gleicher Temperatur gemäss dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sei, und zwar für alle von ihm untersuchten Gase (Dämpfe von Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aethylbromid) in gleicher Weise proportional. Nach ihm soll sein

$$\frac{p_1 v_1}{p v} = \frac{1{,}68}{\sqrt{\vartheta}},$$

wenn p_1, v_1 Druck und Volumen des gesättigten Dampfes, p, v Druck

[1]) Rühlmann hat sie sorgfältig in seinem Werke „Mechanische Wärmetheorie" behandelt, Bd. 1, S. 597 ff.

[2]) Battelli, Physik. Rev. I, S. 301.

und Volumen des gleichen Dampfes bei gleicher Temperatur ist, nachdem der Druck so weit erniedrigt ist, bis der Dampf in ungesättigter Form (als Gas) dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze entspricht. Indessen scheint dieses Herwig'sche Gesetz nicht der Erfahrung ganz zu entsprechen[1]). Wüllner[2]) hat später die Dampfdichte des Wassers noch genauer ermittelt, er findet folgende specifische Volumina

bei	80,1°	specifisches	Volumen	34 000 ccm
„	90,0	„	„	23 520 „
„	98,4	„	„	17 100 „
„	99,8	„	„	16 660 „
„	110,39	„	„	12 070 „
„	119,50	„	„	8 850 „
„	134,58	„	„	5 800 „

Wir werden uns ihrer bald zu bedienen haben.

Amagat's Zahlen für Kohlensäure habe ich bereits mitgetheilt. Battelli's für Aether und Schwefelkohlenstoff findet der Leser in den beiden ersten Bänden der schon oft citirten Physikalischen Revue.

Für die Verdampfungswärme haben wir die exactesten Angaben von Regnault[3]). Ich führe dessen Zahlen für Wasser an, jedoch zu Mitteln vereinigt[4]) und nach Abzug der Temperatur für die Erwärmung des Wassers.

Temperatur °C.	Verdampfungswärme in Calorieen	Anzahl der vereinigten Beobachtungen	Temperatur °C.	Verdampfungswärme in Calorieen	Anzahl der vereinigten Beobachtungen
0	594,4	4	136,9	511,1	11
8	590,1	11	144,8	505,2	12
14	589,4	5	154,3	496,9	8
68,1	556,4	8	160,5	493,0	8
79,5	549,4	7	172,7	483,3	7
85,4	545,9	8	177,6	482,2	7
100,0	536,7	38	184,3	479,0	6
124,0	519,5	7	191,2	474,0	6

Ich mache darauf aufmerksam, wie genau die bei 0° von Regnault beobachtete Zahl mit der von Dieterici ermittelten 594,6 übereinstimmt.

[1]) Battelli, Physik. Rev. I, S. 301.
[2]) Poggendorff's Ann. Bd. 137.
[3]) Relation des experiences, Tome 1.
[4]) Ich habe diese Zahlen sämmtlich neu berechnet und von einigen Rechenversehen befreit. Doch hat sich dadurch in Regnault's Angaben nur wenig geändert.

Interpolationsformeln aufzustellen, darf ich unterlassen, da man bei Regnault's Beobachtungen immer am besten mit seinen Originalzahlen arbeitet, wenn man keine zu begründende Formel zur Verfügung hat. Diese wird aber später zur Discussion gelangen. Wie man bemerkt, fällt die latente Wärme ständig mit wachsender Temperatur. Eine Besonderheit beim Dichtemaximum des Wassers ist in den Regnault'schen Zahlen nicht angedeutet; Regnault findet nämlich:

bei	— 2,1	— 0,2	0,0	+ 2,1	+5,2°
r =	597,6	594,3	593,4	592,2	591,1.

Wie Wasser verhalten sich die meisten anderen Substanzen.

Bei der kritischen Temperatur, welche für Wasserdampf 364,4° ist, sollte die Verdampfungswärme Null sein (S. 443). Sie muss also bei der Annäherung an den kritischen Punkt sehr rasch fallen. Analoges findet sich auch bei der Kohlensäure. Hier ist die Verdampfungswärme r

bei — 25°	0	+ 22	29,85	30,82 °C.	
72,2	57,48	31,80	14,40	3,72	Calorieen,

sie nimmt also zuletzt sehr schnell ab, ähnlich bei Stickoxydul, dessen kritische Temperatur bei 36° liegt. Bei dieser Substanz fällt die Verdampfungswärme von — 20 bis + 35° um 57 Einheiten und von 35 bis 36° um den Rest von 10 Einheiten. Plötzlich indessen fällt die Wärme nicht, der Fall beschleunigt sich nur gegen die kritische Temperatur hin. Eine Ausnahme von der Regel soll der Alkohol in sofern machen, als bei ihm nach Regnault die Verdampfungswärme mit wachsender Temperatur erst ansteigt und dann fällt, das Maximum liegt zwischen 20 und 30°, ein derartiges Verhalten braucht der Theorie noch nicht zu widersprechen. Uebrigens hat das Wasser, soweit bis jetzt bekannt, unter gewöhnlichen Verhältnissen die grösste Verdampfungswärme. Das hängt mit der sehr hohen kritischen Temperatur zusammen. So betragen beim gewöhnlichen Siedepunkte die Verdampfungswärmen

bei	Wasser	Alkohol	Aether
	536,7	205,2	90,5,

während die kritischen Temperaturen sind

364	238	193°.

Doch giebt es auch Ausnahmen, Benzol, welches fast bei derselben Temperatur siedet wie Alkohol, aber eine viel höhere kritische Temperatur von 289° besitzt, weist doch nur eine Verdampfungswärme auf, welche etwa 93 beträgt, also so gross ist, wie die des Aethers.

Trouton hat einen merkwürdigen Satz entdeckt, der sich nahezu bestätigt. Multiplicirt man die Verdampfungswärme mit dem Molekulargewicht und dividirt durch die absolute Temperatur, so soll, wenn beispielsweise die Wärme für Verdampfung bei Atmosphärendruck ge-

wählt wird, für alle Substanzen eine annähernd gleiche Zahl resultiren, welche zwischen 20 und 25 etwa liegt. Folgende Zahlen gebe ich nach Wüllner[1]).

Substanz	Formel	Siedetemperatur ϑ	Verdampfungswärme r	Molekulargewicht m	$\frac{m r}{\vartheta}$
Wasser	H_2O	373,0	536,0	18	25,9
Aceton	C_3H_6O	329,6	125,3	58	22,0
Aether	$C_4H_{10}O$	307,5	88,4	74	21,3
Alkohol	C_2H_6O	351,1	205,1	46	26,9
Aethylbromid	C_2H_5Br	311,2	60,4	109	21,1
Benzol	C_6H_6	353,0	92,9	78	20,5
Chlorkohlenstoff	CCl_4	349,2	46,3	152	20,2
Chloroform	$CHCl_3$	333,9	58,5	119	20,9
Essigäther	$C_4H_8O_2$	346,1	84,3	88	21,4
Methylalkohol	CH_4O	337,5	267,5	32	25,4
Schwefelkohlenstoff	CS_2	319,1	83,8	76	20,0
Quecksilber	Hg	623,0	62,0	200	19,9
Brom	Br_2	331,0	45,6	160	22,0

Noch genauere Bestätigung hat nach Wüllner Schiff beigebracht, die von ihm für 14 Verbindungen angegebenen Werthe von $\frac{m r}{\vartheta}$ schwanken nur zwischen 19,8 und 21,0. Warum gerade die Wärmen bei der gewöhnlichen Siedetemperatur sich dieser merkwürdigen Eigenschaft erfreuen, sieht man zwar nicht recht ein, aber leider ist noch vieles im Verhalten der Substanzen uns so dunkel, dass wir Gesetze aufs Geratewohl aufstellen und froh sein können, wenn dadurch ein die Uebersicht erleichterndes Ergebniss erzielt wird.

Ist übrigens das Trouton'sche Gesetz richtig, so führt es zu einer merkwürdigen Schlussfolge, auf die noch nicht aufmerksam gemacht ist. Nämlich es ist

$$\frac{r}{\vartheta} = S_1 - S_2,$$

also hätten wir nach dem Trouton'schen Gesetze

$$m(S_1 - S_2) = Const.$$

Das heisst die Aenderung der Molekularentropie beim Verdampfen unter normalen Verhältnissen (unter Atmosphären-

[1]) l. c., S. 783.

druck) ist eine für alle Substanzen gleich grosse, etwa gleich 20 bis 21 im Durchschnitt.

Wir können mit Hülfe der gegebenen Werthe für die Verdampfungswärme und die Dampfspannung eine der thermodynamischen Formeln verificiren, die unter 28) in Abschnitt 50 gegebene. Ihr zufolge ist

$$v_1 - v_2 = \frac{Jr}{\vartheta} \frac{1}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}.$$

Wüllner hat mit Hülfe von Regnault's Spannungstabelle für Wasserdampf und aus dessen Angaben für die Verdampfungswärme aus der obigen Formel die specifischen Volumina des gesättigten Wasserdampfes unter verschiedenen Drucken berechnet und mit seinen eigenen experimentellen Bestimmungen (S. 454) verglichen[1]). Die dabei constatirte Uebereinstimmung der Zahlen ist eine vorzügliche. Die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung betragen im Durchschnitt weniger als 1 Procent.

Wir haben endlich noch von den specifischen Wärmen im Sättigungszustande zu sprechen. Nach 23_3) ist

$$c_d = c_f + \vartheta \frac{d\frac{r}{\vartheta}}{d\vartheta}.$$

Da schon r mit wachsendem ϑ fällt, so muss es a fortiori bei $\frac{r}{\vartheta}$ der Fall sein, somit ist $\frac{d\frac{r}{\vartheta}}{d\vartheta}$ jedenfalls negativ und es besteht c_d aus einem positiven und einem negativen Gliede. Ueberwiegt letzteres, so wird c_d negativ sein. Die specifische Wärme der Dämpfe unter Erhaltung der Sättigung kann also auch negativ sein. Das ist nun in der That der Fall bei Wasserdampf. Setzt man für Wasser $c_f = 1$ und rechnet aus Regnault's Beobachtungen für die Verdampfungswärme die Werthe von $\frac{d\frac{r}{\vartheta}}{d\vartheta}$, indem man benachbarte Werthe von $\frac{r}{\vartheta}$ durch die Temperaturdifferenz dividirt, oder besser Interpolationsformeln für $\frac{r}{\vartheta}$ benutzt, so findet man

bei	0	50	100	u. s. f.	500°
$c_d =$	— 1,92	— 1,46	— 1,18		— 0,03.

[1]) l. c., S. 817.

Nicht weit über 500° würde also c_d für Wasserdampf positiv werden. Doch hat das keine Bedeutung, da die Reihe schon lange vor der kritischen Temperatur ihre Bedeutung verliert[1]).

Bei anderen Substanzen wird c_d weit vor der kritischen Temperatur positiv, so beim Aether, woselbst c_d negativ nur ist bis $\vartheta = 160$ (— 113° C.), darüber hinaus aber positiv. Das negative Zeichen der specifischen Wärme c_d aber bedeutet, dass der Dampf sich bei adiabatischer Compression überhitzen, bei adiabatischer Dilatation übersättigen muss. Im ersteren Falle (in welchem eigentlich gestrebt wird, ihn niederzuschlagen) muss ihm Wärme entzogen werden, wenn er gesättigt bleiben soll, im zweiten Falle muss ihm Wärme zum gleichen Behufe zugeführt werden. Ist dagegen c_d positiv, so tritt genau das entgegengesetzte Verhalten ein. Hirn hat diese etwas auffallende Folge der Theorie durch unmittelbares Experiment bestätigt.

Von diesen specifischen Wärmen sind, wie bereits bemerkt, die gewöhnlichen specifischen Wärmen getrennt zu halten, letztere sind stets positiv.

53. Vollständige und reducirte Zustandsgleichungen nach dem Virialprincip. Uebereinstimmende Zustände.

Das Ergebniss der Prüfung der van der Waals'schen und Clausius'schen Gleichung können wir dahin zusammenfassen, dass beide ausgezeichnet geeignet sind, qualitativ sich den Thatsachen anzupassen. Quantitativ jedoch kann die van der Waals'sche Gleichung, wie auch im Folgenden noch weiter hervortreten wird, nicht genügen. Wählt man ihre Constanten so, dass man die Spannungscoëfficienten wenigstens in einem begrenzten Bereiche darzustellen vermag, so kommt man mit den kritischen Daten in Conflict, passt man sich diesen an, so kann man wieder jenen nicht gerecht werden. Um es kurz auszudrücken, die Grössen, welche in der van der Waals'schen Gleichung als constant angenommen werden, sind eben keine Constanten und mit Temperatur und Dichte veränderlich. Viel besser steht es um die Clausius'sche Gleichung. Bereits in ihrer einfachsten Form dürfte sie in einem ziemlich grossen Temperatur- und Druckintervall widerspruchsfreie Anwendung finden können, und noch besser passt sie sich den Erfahrungen an in den Erweiterungen, die ihr Clausius selbst, Sarrau und Battelli gegeben haben. Allein diesen Vorzügen hält das Gleichgewicht die grosse Zahl von unbestimmten Grössen (bis zu sieben), deren man bedurft hat, um mit ihr den Thatsachen zu folgen. Ich bin nicht in der Lage, jetzt schon an ihre Stelle Formeln mit Beweiskraft zu setzen, welche bei einfacherem Bau eben so gut den That-

[1]) Weil ja c_d dem c_f entgegenkommt und, absolut, nicht ebenso gleich 1 gesetzt werden darf.

sachen zu entsprechen vermögen; ja ich muss sogar von vornherein erklären, dass bis zu dem Zeitpunkte, wo über gewisse Grössen, die bald Erwähnung finden werden, hinreichende Erfahrung gesammelt ist, kaum etwas Anderes übrig bleibt, als die Clausius'sche Gleichung weiter zu benutzen, die ja auch eine Stütze im Virialprincip hat, also theoretisch nicht ungesichert ist. Wenn ich daher doch auf die hier aus dem Virialprincip abgeleiteten weiteren Gleichungen eingehe, so geschieht das wesentlich, um einerseits zu zeigen, dass sie wenigstens qualitativ brauchbar sind, andererseits, um hervortreten zu lassen, worauf die Untersuchung zu richten ist, wenn man im Sinne des Virialprincips solche Gleichungen ableiten und den Thatsachen anpassen will.

Als erste Gleichung bietet sich die eigentlich dem Virialprincip entsprechende van der Waals'sche Gleichung. Obwohl diese Gleichung den Erfahrungen nicht vollständig, ja noch weniger genügen kann als die aus ihr durch Vernachlässigung abzuleitende van der Waals'sche Gleichung, ist es doch gut, sie einer Discussion zu unterziehen, weil dabei Einiges zu Tage kommt, was an sich nicht ohne Interesse ist und von der Erfahrung auch bestätigt wird.

Die Gleichung lautet

$$1) \qquad R\vartheta(v+b) = \left(p + \frac{a}{v^2}\right) v^2.$$

Die Auflösung nach v ergiebt

$$2) \qquad v = \frac{R\vartheta}{2p}\left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4p^2}{R^2\vartheta^2}\,\frac{R\vartheta b - a}{p}}\right).$$

So lange $R\vartheta b > a$ ist, haben wir jedenfalls zwei reelle Werthe für v. Ein Werth davon ist grösser als $\frac{R\vartheta}{p}$ und positiv, der andere dagegen ist negativ. Daraus folgt: Für

$$\vartheta > \frac{a}{Rb}$$

ist nur ein Zustand möglich und in diesem Zustande sind die Volumina stets grösser als für die gleiche Substanz bei gleichem Druck und gleicher Temperatur im idealen Zustande. Für Kohlensäure beispielsweise ist

$$a = 0{,}0139, \quad b = 0{,}0075, \quad R = 0{,}00369,$$

somit wäre für alle Temperaturen, welche grösser sind als 503, das ist 230° C., Kohlensäure nur in einem Zustande möglich und dabei stets von grösserem Volumen als ein ideales Gas gleicher Substanz unter gleichen Verhältnissen. Das Erstere trifft jedenfalls zu, als Flüssigkeit ist Kohlensäure nicht eher möglich, als bis seine Temperatur unter 304,35, das ist 31,35° C. sinkt. Das Zweite lässt sich leider direct nicht prüfen. Sicher stimmt, dass, wenn $\vartheta < 503$ ist, das Volumen der Kohlensäure stets kleiner ist als im idealen Zustande, ob es aber je

grösser wird, ist nicht zu entscheiden. Die einzige Beobachtungsreihe, die hier in Frage kommen könnte, die bei 258° C., beginnt erst bei 75 Atmosphären Druck, wo, wie wir bald sehen werden, die zu discutirende Gleichung überhaupt nicht brauchbar ist. Jedenfalls widerspricht die Erfahrung nicht. Hat ϑ den Grenzwerth $\frac{a}{Rb}$ überschritten, so ist v durch den Werth, den es im idealen Zustande haben würde, gegangen und nunmehr wird v kleiner und kleiner im Verhältniss zu dem v eines entsprechenden idealen Gases werden. Das ist auch der Fall, so lange pv seinen kleinsten Werth nicht erreicht hat und gilt selbst darüber hinaus noch für weitere Drucke, so für Kohlensäure wohl bis 500 Atmosphären Druck, für Aethylen vielleicht bis 400 Atmosphären. Zugleich jedoch wird die zweite Wurzel positiv, somit ein zweiter Zustand angezeigt. Allein dieser zweite Zustand existirt physikalisch nicht, denn bildet man $\frac{\partial v}{\partial p}$, so findet sich

$$3) \qquad \frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{v^2}{2pv - R\vartheta}$$

und da für die zweite Wurzel

$$v < \frac{R\vartheta}{2p}$$

ist, würde $\frac{\partial p}{\partial v}$ positiv sein, was physikalisch keinen Sinn hat. Und dieser zweite Zustand kann überhaupt niemals eintreten, denn sobald die Bedingung für ihn gegeben wäre, werden beide Wurzeln der Gleichung imaginär. Hiernach führt die nach van der Waals aus dem Virialprincip abzuleitende Gleichung niemals zu einem anderen Zustande als dem gasförmigen, ein Flüssigkeitszustand ist nicht angezeigt und wir können behaupten: diese Gleichung sagt Einiges voraus, was bei Gasen allerdings zutrifft, sie kann aber nicht für höhere Drucke angewandt werden.

Die allgemeineren Gleichungen unter I) und II) in Abschnitt 46 verlangen zunächst die Kenntniss der Grösse k. Diese ist das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen c_p und c_v. Sie ist nun keineswegs unter allen Umständen constant, vielmehr hängt sie von Temperatur und Volumen selbst ab. Leider ist das Beobachtungsmaterial auf diesem Gebiete so sehr unvollständig, dass nur wenige einigermaassen gesicherte Ergebnisse angegeben werden können.

Zunächst scheint k mit wachsender Temperatur abzunehmen. So ist nach Wüllner[1]):

---

[1]) l. c., S. 553.

Für	k bei 0^0	k bei 100^0
Kohlenoxyd	1,4032	1,3970
Kohlensäure	1,3113	1,2843
Stickoxydul	1,3106	1,2745
Ammoniak	1,3172	1,2791
Aethylen	1,2455	1,1889

Ferner hat Wittkowski[1]) aus Versuchen, die er über die Ausdehnung und Spannung der Luft angestellt hatte, nachfolgende Tabelle für c_p angegeben:

Druck in Atmosphären	Temperatur °C.				
	— 50	— 100	— 120	— 130	— 140
	$1000\, c_p$				
10	244	258	272	302	408
20	252	283	322	397	640
30	262	309	389	536	993
40	274	334	479	873	2607
50	286	363	614	1823	—
60	300	408	802	1905	—
70	312	469	777	1855	—

Sodann Formeln für c_v, alle von der Form

$$c_v = 0{,}169 + a(p - 1)$$

und darin ist

bei 0 — 35 — 78,5 — 103,5 — 130 — 135 — 140°

a = 0,00008, 0,00024, 0,00038, 0,00056, 0,000432, 0,00072, 0,0135.

Die Veränderlichkeit mit wachsendem Drucke wächst also mit fallender Temperatur, und zwar zuerst langsam, dann aber sehr schnell, je mehr man sich der kritischen Temperatur nähert. Aus den Werthen für c_p und c_v berechnet Herr Wittkowski zuletzt eine Tabelle (siehe a. f. S.) der Werthe für k.

Es wäre sehr schön, wenn wenigstens für dieses eine Gas die Reihe von Zahlen auf unmittelbaren Beobachtungen beruhte. Das ist aber nicht der Fall, c_p ist berechnet aus der Gleichung 68) in Abschnitt 16, c_v sodann aus der Gleichung 61 im gleichen Abschnitte. Die erforderlichen Grössen

$$\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}, \quad \frac{\partial p}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial p}{\partial v}$$

[1]) Journal de physique 1896, p. 123 ff.

Temperatur	Dichte in Einheiten der Dichte bei 0° unter Atmosphärendruck						
	10	20	30	50	60	80	100
	Werthe von k						
0	1,42	1,43	1,44	1,51	1,53	1,55	1,60
— 20	1,42	1,43	1,45	1,51	1,53	1,55	1,61
— 40	1,42	1,43	1,46	1,53	1,55	1,57	1,65
— 60	1,42	1,44	1,49	1,55	1,58	1,61	1,72
— 80	1,42	1,45	1,50	1,58	1,64	1,69	1,85
— 100	1,44	1,47	1,53	1,63	1,71	1,80	2,10
— 120	1,45	1,49	1,56	1,67	1,79	1,92	—
— 140	1,38	1,41	1,46	1,50	1,54	1,70	1,80

sind aus den Compressibilitätsversuchen entnommen. Entsprechen die berechneten Zahlen der Wirklichkeit — die bezeichnete Berechnungsweise für c_p ist meiner Ansicht nach sehr anfechtbar, weil die Gleichung 68) in Abschnitt 16 eine partielle Differentialgleichung ist, die noch beliebige Functionen von v zulässt —, so nimmt k mit fallender Temperatur zu bis zu einem Maximum bei etwa — 120°, um dann wieder abzunehmen. Ferner wächst k mit steigendem Drucke. Im Ganzen jedoch tritt die starke Veränderlichkeit erst bei denjenigen Dichten auf, welche mit fallender Temperatur zum kritischen Zustande führen.

Wenigstens auf beobachteten [1]) Werthen von c beruhen Berechnungen für k, die Herr Amagat [2]) unter Zugrundelegung der Formel 61 in Abschnitt 16 mit Hülfe der von ihm erhaltenen Zahlen für dieses Gas ausgeführt hat. Die Zahlen beziehen sich freilich nur auf eine Dichte 0,124 und auf hohe Temperaturen. Danach wäre

bei	20	30	40	50	60	70	80	90	100° C.
Druck	45,1	48,3	51,4	54,5	57,6	60,6	63,5	66,5	69,5 Atm.
k	1,93	1,94	1,88	1,76	1,73	1,69	1,65	1,61	1,59.

Die Zahlen nehmen mit wachsender Temperatur stetig ab. Mit wachsendem Drucke nehmen sie an sich zu, wie folgende Reihe für die constante Temperatur 50° ergiebt

Druck	50	60	70	80	90	100 Atm.
Volumen	0,0184	0,0144	0,0112	0,0089	0,0067	0,0049
k	1,71	1,90	2,33	2,98	3,31	4,63.

Trotzdem fallen die Zahlen in der ersten Reihe, woraus zu schliessen wäre, dass bei constanter Dichte der Einfluss der zunehmenden Temperatur den des zunehmenden Druckes überwiegt. Das starke Wachsen

[1]) v. Joly, Journal de physique 1896, p. 372.
[2]) Ibid., p. 114.

mit steigendem Drucke in der zweiten Reihe von Zahlen würde hiernach nur scheinbar der Druckzunahme, in Wahrheit aber der Dichtezunahme zuzuschreiben sein, und es wäre der Dichtezunahme fast proportional. Dem Verhalten von k bei Luft nach den Angaben von Wittkowski entspricht dieses nur zum Theil.

Aus allem bisher hiernach vorliegenden Materiale wird man also nicht viel mehr schliessen können, als dass im Allgemeinen nach oben von der kritischen Temperatur k mit wachsender Temperatur bei gleichbleibender Dichte abnimmt und bei gleichbleibender Temperatur mit wachsender Dichte zunimmt, vielleicht nach einer Function

$$k = a + b\,\frac{\vartheta}{v}.$$

Unterhalb der kritischen Temperatur scheint k mit fallender Temperatur bei constanter Dichte zu fallen. Unter Verhältnissen, welche nicht allzu weit von den gewöhnlichen Verhältnissen liegen, vielleicht bis zu einer Dichte, welche die normale um das Zehnfache übersteigt, wird man praktisch k als constant und gleich dem normalen Werthe ansehen können.

Gehen wir von den Dämpfen zu den Flüssigkeiten über, so ist das Material noch viel spärlicher. In Folge der in der Verflüssigung wahrscheinlich eintretenden Aggregirung der Molekeln zu complicirteren Systemen würde man an sich eine Verringerung des k erwarten. In der That wird für Wasser der Werth $k = 1{,}02$ angegeben, während bei normalem Wasserdampfe $k = 1{,}29$ ist (fast genau der zu erwartenden Zahl gleich, da Wasserdampf dreiatomig ist). Aehnlich wird für flüssiges Quecksilber $k = 1{,}14$ (statt 1,67 im dampfförmigen Zustande) angegeben. Dagegen soll bei flüssigem Aether $k = 1{,}45$, also grösser als beim vielatomigen Aetherdampf ($k = 1{,}08$) sein. Die beiden Formen der Zustandsgleichung unter I und II in Abschnitt 46 lauten nun, indem

$$\frac{2}{3}\,D_7 = R\,b$$

gesetzt wird

$$4_1) \qquad R\vartheta\left(1 + \frac{b}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}\right) = pv + \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v},$$

$$4_2) \qquad R\vartheta\left(1 + \frac{b}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}\right) = pv + G_1\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{3k-5}{4k}} + G_2\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{-\frac{3k-5}{3k}}.$$

In beiden sind die F Functionen nur der Temperatur, welche wir, von Erfahrungen auf dem Gebiete der Capillaritätserscheinungen ausgehend, als linear annehmen zu dürfen glaubten, die aber auch andere Functionen sein können, wenn sie nur mit wachsender Temperatur fallende Zahlen geben.

Dem Obigen zufolge beginnt für alle Gase der Exponent von $\frac{\vartheta}{v}$ links vom Gleichheitszeichen, also $+\frac{3k-5}{4k}$ mit einem zwischen $-\frac{1}{2}$ und 0 liegenden Werth. Mit fortschreitender Verdichtung wird er absolut kleiner, geht durch Null und wächst nun positiv im extremsten Falle bis zu $\frac{3}{4}$ an, den er im kritischen Zustande erreicht, dann nimmt er wieder sehr rasch ab, geht durch Null und kann wieder bis $-\frac{1}{2}$ fallen, das er im flüssigen Zustande der Substanz zuletzt erreicht. Genau so verhält sich der Exponent $-\frac{3k-5}{4k}$, die Grenzen sind $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{3}{4}$. Und dasselbe gilt für den dritten Exponenten $-\frac{3k-5}{3k}$, nur dass die Grenzen hier sind $+\frac{2}{3}$ und -1. Die gesammte Aenderung betrüge $\frac{5}{4}$ bezw. $\frac{5}{3}$, während k von 1 bis ∞ variirte. Wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn das Gas bei noch so starker Verdichtung doch in keine Flüssigkeit übergeht, also seine Temperatur oberhalb der kritischen liegt, ist mit Sicherheit nicht anzugeben, nach der mitgetheilten Tabelle von Wittkowski scheint alsdann k mit wachsender Verdichtung ständig zu wachsen, eine Wiederkehr früherer Werthe würde dann nicht stattfinden.

Aus alledem aber ist zu ersehen, dass die Zustandsgleichung, auch wenn man die ausser v, ϑ, p darin noch vertretenen Grössen als constant ansieht, doch ständig sich ändert, indem die Exponenten von $\frac{\vartheta}{v}$ sich ständig ändern. Im gasförmigen und im flüssigen Zustande, den beiden Endzuständen, wird man diese Exponenten in weiten Intervallen als constant oder doch nur schwach veränderlich ansehen dürfen, aber namentlich beim Uebergange aus dem einen Zustande in den anderen, durch den kritischen Zustand zu beiden Seiten in der Nähe derselben, dürften die Aenderungen der Exponenten erheblich und sehr rasche sein. Während des kritischen Zustandes selbst hätten wir, ob nun dabei k als endlich oder als unendlich gross angesehen wird, nach Gleichung 49) in Abschnitt 51

$$\left(\frac{\partial k}{\partial v}\right)_{v_1 = v_2} = 0.$$

Nun wenden wir also unsere Gleichungen auf den kritischen Zustand selbst an. Die Zustandsgleichung in der ersten Form ergiebt

$$5) \qquad p = \frac{R\vartheta}{v} + \frac{R\vartheta b}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}} - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v^2}.$$

Nach den Bedingungsgleichungen unter 44) in Abschnitt 51, denen wir, wie dort ausgeführt, zwar nicht strenge Gültigkeit, aber doch angenäherte Richtigkeit zuschreiben dürfen, haben wir die ersten beiden Differentialquotienten von p nach v zu bilden und gleich Null zu setzen. Es ist zunächst

$$6) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{R\vartheta}{v^2} - \frac{11k-5}{4k}\frac{Rb}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} + 2\frac{F_1}{v^3} + \frac{7}{3}\frac{F_2}{v^{\frac{10}{3}}}$$
$$+ \frac{Rb}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{7k-5}{4k}\right) log\,\frac{\vartheta}{v},$$

$$7) \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\vartheta = +2\frac{R\vartheta}{v^3} + \frac{11k-5}{4k}\frac{15k-5}{4k}\frac{Rb}{v^3}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}}$$
$$- 6\frac{F_1}{v^4} - \frac{70}{9}\frac{F_2}{v^{\frac{13}{3}}} - \frac{11k-5}{4k}\frac{Rb}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{7k-5}{4k}\right) log\,\frac{\vartheta}{v}$$
$$- \frac{Rb}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{11k-5}{4k}\right) + \frac{Rb}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} \left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{7k-5}{4k}\right) log\,\frac{\vartheta}{v}\right]^2$$
$$- \frac{Rb}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{7k-5}{4k}\right) log\,\frac{\vartheta}{v} + \frac{Rb}{v}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} \frac{\partial^2}{\partial v^2}\left(\frac{7k-5}{4k}\right) log\,\frac{\vartheta}{v}.$$

Ich habe die Ausdrücke vollständig hingeschrieben, weil sie auch für spätere Untersuchungen dienen können. Im kritischen Zustande sollte

$$\frac{\partial k}{\partial v} = 0$$

sein. Da nun

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{7k-5}{4k}\right) = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{11k-5}{4k}\right) = \frac{5}{4k^2}\frac{\partial k}{\partial v}$$

ist, und k niemals Null, im kritischen Zustande sogar sehr gross ist, fallen alle Glieder fort, welche einen solchen Differentialquotienten ent-

halten. Im Ausdruck für

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\vartheta$$

bleibt noch das mit

$$\frac{\partial^2}{\partial v^2}\left(\frac{7k-5}{4k}\right)$$

multiplicirte Glied. Dieses ist gleich

$$-\frac{10}{4k^3}\left(\frac{\partial k}{\partial v}\right)^2+\frac{5}{4k^2}\frac{\partial^2 k}{\partial v^2},$$

also gleich

$$\frac{5}{4k^2}\frac{\partial^2 k}{\partial v^2}$$

im kritischen Zustande. Wie sich das $\frac{\partial^2 k}{\partial v^2}$ im kritischen Zustande verhält, ist nicht bekannt. Es wird wohl endlich sein. Doch selbst wenn es unendlich gross sein sollte, kann es doch nur so unendlich sein wie k selbst. Ist nun k im kritischen Zustande in der That sehr gross, so dürfen wir auch

$$\frac{5}{4k^2}\frac{\partial^2 k}{\partial v^2}$$

fortlassen.

Wir bezeichnen nunmehr alle auf den kritischen Zustand sich beziehenden Grössen durch Accente und erhalten

$$0 = -\ R\vartheta' - \frac{11k'-5}{4k'}\,Rb\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{\frac{7k'-5}{4k'}} + 2\,\frac{F_1' + F_2' v'^{-\frac{1}{3}}}{v'} + \frac{1}{3}F_2' v'^{-\frac{4}{3}},$$

$$0 = +\ 2R\vartheta' + \frac{11k'-5}{4k'}\,\frac{15k'-5}{4k'}\,Rb\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{\frac{7k'-5}{4k'}} - 6\,\frac{F_1' + F_2' v'^{-\frac{1}{3}}}{v'} - \frac{16}{9}F_2' v'^{-\frac{4}{3}}.$$

Aus diesen Gleichungen und der Zustandsgleichung selbst angewandt auf den kritischen Zustand, erhält man

$$8_1)\quad \frac{F_1' + F_2' v'^{-\frac{1}{3}}}{v'} = \frac{(19k'+15)(11k'-5)p'v' - (7k'-5)(7k'+15)R\vartheta'}{5(k'-3)(3k'-5)},$$

$$9_1)\quad Rb\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{\frac{7k'-5}{4k'}} = \frac{2(4k')^2}{5(k'-3)(3k'-5)}(7p'v' - 2R\vartheta'),$$

$$10_1) \quad p'v' = \frac{7k' - 5}{2(11k' - 5)} R\vartheta' + \frac{5}{18} \frac{k' - 3}{11k' - 5} F_2' v'^{-\frac{4}{3}}.$$

Wenn wir die Zustandsgleichung in der zweiten Form in gleicher Weise behandeln, ergiebt sich

$$11_1) \quad G_1' \left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{3k' - 5}{4k'}} = \frac{4k'}{10(k' - 1)(k' + 5)} \left((7k' - 5) R\vartheta' - \frac{5}{9k'} (33k' - 35) G_2' \left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{3k' - 5}{3k'}} \right),$$

$$12_1) \quad Rb \left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{\frac{7k' - 5}{4k'}} = - \frac{4k'}{10(k' - 1)(11k' - 5)} \left(R\vartheta' + \frac{5}{9k'} G_2' \left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{3k' - 5}{3k'}} \right),$$

$$13_1) \quad p'v' = - \frac{(7k' - 5)(3k' - 5)}{(11k' - 5)(k' + 5)} R\vartheta' + \left(1 + \frac{5}{9k'} \left(\frac{3k' - 5}{11k' - 5} + \frac{33k' - 35}{k' + 5} \right) \frac{4k'}{10(k' - 1)} G_2' \left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{3k' - 5}{3k'}} \right).$$

Sofort bemerkt man, dass diese Gleichungen sich in einem Gegensatze zu den Gleichungen befinden, welche aus der ersten Form der Zustandsgleichung geflossen sind. $p'v'$ muss unter allen Umständen positiv sein, da G_2' wiederum nur einen geringen Werth darstellt und dazu noch gar mit $\frac{1}{9k'}$ multiplicirt erscheint, kann das nur stattfinden, wenn $3k' - 5$ negativ ist. Aber die Gleichungen, die aus der ersten Form geflossen sind, verlangen gerade umgekehrt, dass $3k' - 5$ positiv ist, denn sonst wäre Rb negativ, was physikalisch unzulässig ist. Somit schliesst eine Form der Zustandsgleichung die andere aus. Nun kann es kaum zweifelhaft sein, dass im kritischen Zustande k grösser ist als $\frac{5}{3}$, schreibt man doch dieser Verhältnisszahl sogar in diesem Zustande einen unendlich grossen Werth zu. Somit muss die zweite Form der Zustandsgleichung aufgegeben werden und es kann nur die erste bestehen. Im Sinne der Darlegungen auf S. 375 f. bedeutet dieses, dass man für das Volumen einer Molekel nicht die gleiche Abhängigkeit von Dichte und Temperatur annehmen darf, wie für dasjenige seiner Wirkungssphäre. Selbstverständlich folgt hieraus noch nicht,

dass nun die erste Form der Zustandsgleichung die einzig mögliche ist. Nur zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt sie nicht.

Wir bleiben also bei dieser ersten Form stehen, welche noch das angenehme an sich hat, dass sie, wie früher bemerkt, die van der Waals'sche und die Clausius'sche Zustandsgleichung gewissermaassen als Näherungsformeln einschliesst.

Die Gleichungen unter 8) bis 10) lassen erkennen, dass alle kritischen Daten von der Annahme über das kritische k abhängen. Wenn wir der üblichen Ansicht folgend $k' = \infty$ ansetzen, erhalten wir

$$8_2) \qquad \frac{F_1' + F_2' v'^{-\frac{1}{3}}}{v'} = \frac{209\, p' v' - 49\, R\vartheta'}{15},$$

$$9_2) \qquad R b \left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{\frac{7}{4}} = \frac{32}{15}(7 p' v' - 2 R\vartheta'),$$

$$10_2) \qquad p' v' = \frac{7}{22} R\vartheta' + \frac{5}{198} F_2' v'^{-\frac{4}{3}}.$$

Die bemerkenswertheste Gleichung ist die zuletzt angegebene. Aus einer Vergleichung unserer Zustandsgleichung mit der von Clausius haben wir ersehen, dass die Grösse F_2' negativ ist. Die letzte Gleichung besagt also, dass $p' v'$ kleiner ist als $\frac{7}{22} R\vartheta'$.

R ist die übliche Gasconstante. Nennen wir m' das Molekulargewicht im kritischen Zustande, $\mathfrak{v}'$ das Molekularvolumen, so wird hiernach die letzte Gleichung

$$14) \qquad p' \mathfrak{v}' = \frac{7}{22} \overline{R}\vartheta' + \frac{5}{198} m'^{\frac{7}{3}} F_2' \mathfrak{v}'^{-\frac{4}{3}}$$

und darin ist $\overline{R}$ eine für alle Substanzen gleiche Constante. Nennen wir ferner $\mathfrak{v}_0'$ das Molekularvolumen der Substanz im kritischen Zustande, berechnet nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze, so dass $p' \mathfrak{v}_0' = \overline{R}\vartheta'$ ist, so wird hiernach

$$15) \qquad \frac{\mathfrak{v}'}{\mathfrak{v}_0'} = \frac{7}{22} + \frac{5}{198} \frac{m'^{\frac{7}{3}} F_2' \mathfrak{v}'^{-\frac{4}{3}}}{\overline{R}\vartheta'}.$$

Nach van der Waals hätten wir

$$16) \qquad \frac{\mathfrak{v}'}{\mathfrak{v}_0'} = \frac{3}{8},$$

nach Clausius

$$17) \qquad \frac{\mathfrak{v}'}{\mathfrak{v}_0'} = \frac{3}{8} \frac{b + \frac{2}{3}\beta}{b + \beta} = \frac{3}{8} - \frac{1}{8} \frac{\beta}{b + \beta}.$$

Wir können v_0' als das ideale kritische Molekularvolumen bezeichnen. Also ist das wirkliche kritische Volumen nach van der Waals für alle Substanzen das nämliche Vielfache $\left(\frac{3}{8}\right)$ vom idealen. Nach der Clausius'schen Zustandsgleichung und der hier abgeleiteten dagegen ist dieses zwar sehr angenähert der Fall, doch kommt im Allgemeinen noch ein Theil zum Abzug, der von der Natur der betreffenden Substanz abhängig ist. Dieser Theil muss nach der Clausius'schen Gleichung grösser sein als nach der hier angegebenen.

Der Satz in seinem ersten Theile ohne Bezugnahme auf die van der Waals'sche Gleichung, sondern lediglich als Ergebniss der Beobachtungen ist von S. Ramsay[1]) erschlossen. Wegen der Wichtigkeit für die Beurtheilung der Zustandsgleichungen führe ich die folgenden Zahlen nach Dieterici an. Doch habe ich für Kohlensäure die S. 416 angegebenen aus Andrews', Cailletet's und Amagat's Versuchen durch Mittelbildung abgeleiteten Zahlen angenommen und ferner noch die Angaben für Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, und zwar nach den Ermittelungen Battelli's, Physikalische Revue II, S. 31 und 179:

Substanz	Molekulargewicht	ϑ'	p' Atm.	v' ccm	v_0' ccm	$\frac{v_0'}{v'}$
Kohlensäure	43,9	304,20	74,0	98,65	336,0	3,41
Schweflige Säure	63,9	429,0	78,9	122,9	445,0	3,62
Aethylen	27,9	283,1	51,0	133	454,2	3,42
Stickoxydul	44,0	308,9	74,0	107,2	346,1	3,23
Wasserdampf	18,0	637,3	194,6	87,6	267,9	3,06
Schwefelkohlenstoff	72	546,1	72,9	201,4	613,2	3,04
Sauerstoff	32	154,6	50,4	51,4	251,0	4,88
Stickstoff	28	127,0	35,0	67,2	296,9	4,42
			mm Hg			
Fluorbenzol	95,8	559,6	33 910	270,5	1026,0	3,79
Chlorbenzol	112,2	633,0	33 910	305,7	1160,5	3,80
Brombenzol	156,6	670,0	33 910	321,4	1228,0	3,82
Jodbenzol	203,4	721,0	33 910	347,9	1322,0	3,80
Benzol	77,8	561,5	36 395	256,3	959,4	3,74
Chlorkohlenstoff	153,5	556,2	34 180	275,6	1012,0	3,67
Zinnchlorid	259,3	591,7	28 080	350,4	1310,0	3,74
Aether	73,8	467,4	27 060	281,4	1047	3,72
Normalhexan	85,8	507,8	22 510	366,3	1403	3,83
Isopentan	71,9	470,2	25 100	309,2	1164	3,76

[1]) Phil. Mag. 1892, p. 503 ff. und 1894, p. 1 ff. Vergl. C. Dieterici: „Ueber den kritischen Zustand", Wied. Ann. 1899, Bd. 69, S. 685 ff.

Substanz	Molekulargewicht	ϑ'	p' mm Hg	v' ccm	v_0' ccm	$\frac{v_0'}{v'}$
Methylformiat	59,9	487,0	45 030	171,3	672,8	3,93
Aethylformiat	73,8	508,2	35 590	228,4	888,2	3,89
Methylacetat	73,8	506,7	35 180	228,6	895,5	3,92
Propionsaures Methyl . .	87,8	537,9	30 440	283,7	1099,0	3,87
Aethylacetat	87,8	523,1	28 880	281,1	1098,0	3,91
Methylpropionat	87,8	530,4	25 210	343,4	1355,0	3,95
Propionsaures Aethyl . .	101,8	545,9	25 210	342,8	1347,0	3,93
Methylbutyrat	101,8	554,3	26 000	338,9	1325,0	3,91
Methylisobutyrat	101,8	540,6	25 750	337,3	1306,0	3,87
Methylalkohol	51,9	513,0	59 760	118,0	533,6	4,52
Aethylalkohol	45,9	516,1	47 850	166,9	670,5	4,02
Propylalkohol	59,9	536,7	31 820	217,6	875,6	4,02
Essigsäure	59,9	594,6	43 400	170,5	852,0	5,00

Die Zahlen unter dem Striche rühren von Young und Ramsay her. Die Hauptzahlen stehen in der letzten Spalte, nach ihnen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass der Satz von Ramsay das Schicksal aller ähnlichen Sätze theilt, leider nur angenähert richtig zu sein. Also thatsächlich ist $\frac{v_0'}{v'}$ keine für alle Substanzen genau gleiche Zahl, sondern nur innerhalb ganzer Gruppen von Substanzen, im Allgemeinen jedoch von Substanz zu Substanz verschieden. Die Voraussage der van der Waals'schen Gleichung ist also nicht bestätigt. Eine Bestätigung findet nicht einmal in dem Sinne statt, dass der Betrag, den die van der Waals'sche Gleichung für jene Verhältnisszahl ergiebt, im Durchschnitt zutrifft. Denn dieser Durchschnitt ist etwa 3,85, während er nach der van der Waals'schen Gleichung 2,67, also davon sehr abweichend, sein sollte. Keine der in der Tabelle mitgetheilten Zahlen sinkt unter 3 und die grösste Zahl beträgt 5. Wenn man in unserer Gleichung das mit F_2' multiplicirte Glied als klein fortlassen wollte, so würde man für die durchschnittliche Verhältnisszahl 3,143 erhalten, was mit der aus den Beobachtungen von Andrews, Cailletet und Amagat abgeleiteten Zahl für Kohlensäure gut übereinstimmt. Diese Zahl ist zwar immer noch erheblich kleiner als die aus obigen Angaben berechnete Durchschnittszahl, aber sie kommt ihr doch viel näher und ausserdem sind einige Substanzen vorhanden, welche fast genau diese Verhältnisszahl aufweisen. Wenn F_2', wie wir bereits mehrmals hervorgehoben haben, gleich der Grösse $-\beta$ in der Clausius'schen Gleichung, mit der sie ja zusammenhängt, für alle Substanzen negativ ist, so wird jener bei Vernachlässigung dieser

Grösse abgeleitete Betrag 3,143 das Minimum sein, unter welches die Verhältnisszahl nicht sinken kann. Thatsächlich ist diese Zahl nur bei zwei Substanzen Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff kleiner als dieser Grenzbetrag ermittelt, indessen ist der Unterschied nur sehr gering und kommt gar nicht in Betracht, wenn man erwägt, wie ausserordentlich unsicher die Bestimmung gerade des kritischen Volumens ist, dass man beispielsweise für Kohlensäure, für welche doch mit die genauesten Ermittelungen vorliegen, aus den Angaben verschiedener Forscher Zahlen ableiten kann, die von der aus Amagat's Beobachtungen berechneten, welche 3,61 ergeben würde, um mehr als 50 Procent abweichen.

Von den grössten Werthen weicht der Betrag 3,143 sehr erheblich ab. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Grösse F_2' doch nicht ohne Weiteres vernachlässigt werden darf. Allein, es ist auch zu beachten, dass k' für alle Substanzen gleich ∞ angesetzt worden ist. Ich habe schon oft bemerkt, dass mir ein zwingender theoretischer Grund hierfür nicht vorhanden zu sein scheint. Nimmt man endliche Werthe für k', so steigt das Verhältniss $\frac{v_0'}{v'}$. Indessen steigt es doch nur sehr langsam und nicht hinreichend. Kleinere Beträge als $\frac{5}{3}$ dürfen wir nicht ansetzen und selbst für diesen unzulässigen Betrag wäre $\frac{v_0'}{v'}$ immer nur erst etwa 4. Der höchste Betrag wäre mit $k' = 1$ erreicht und betrüge 6. Um die Zahl 3,41 für Kohlensäure zu erhalten, müsste bei Vernachlässigung von F_2' das $k' = 9{,}10$ angesetzt werden. Dieser Werth würde aber auch schon herauskommen, wenn das mit F_2' multiplicirte Glied nur $\frac{1}{50}$ betrüge.

Wenn man in der Clausius'schen Gleichung das β vernachlässigen wollte, so käme die unzulässige van der Waals'sche Formel heraus. Die vollständige Clausius'sche Gleichung ergiebt nach den Seite 420 und 421 gemachten Angaben für die Constanten b, β für Kohlensäure, Aether und Schwefelkohlenstoff

$$\frac{v_0'}{v'} = 3{,}25; \; = 3{,}12; \; = 2{,}95.$$

Für die erste und letztgenannte Substanz ist die Uebereinstimmung mit der Erfahrung eine zufriedenstellende und auch hier zeigt sich, wie sehr die Clausius'sche Gleichung der van der Waals'schen überlegen ist. Letzteres darf ich nunmehr wohl auch von der hier angegebenen Gleichung behaupten.

Nun muss ich noch auf einen Umstand zu sprechen kommen, der allen Zustandsgleichungen entgegengehalten werden muss, welche von der van der Waals'schen im Wesen abweichen, und der wie nichts

Anderes der Theorie des grossen holländischen Forschers Eingang und begeisterte Anhänger verschafft hat und noch verschafft, trotz der ihr offenkundig anhaftenden Gebrechen.

Nach van der Waals ist nämlich im kritischen Zustande, wie wir gesehen haben,

$$v' = 3b, \quad p' = \frac{a}{27\,b^2}, \quad \vartheta' = \frac{8}{27}\,\frac{a}{b}\,\frac{1}{R}.$$

Berechnen wir aus diesen drei Gleichungen die Constanten a, b und R seiner Zustandsgleichung und setzen

$$18) \qquad \tau = \frac{\vartheta}{\vartheta'}, \quad \pi = \frac{p}{p'}, \quad \varphi = \frac{v}{v'},$$

so wird diese Zustandsgleichung

$$19) \qquad 8\tau = \left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1).$$

In dieser Gleichung aber sind ausser den drei Grössen τ, π, φ nur noch bestimmte Zahlen enthalten, und daher ist sie für alle Substanzen die nämliche. Man nennt sie die reducirte Zustandsgleichung nach van der Waals, und die drei Variablen τ, π, φ heissen reducirte Temperatur, reducirter Druck und reducirtes Volumen, sie stellen Temperatur, Druck und Volumen dar, bezogen auf diese Grössen im kritischen Zustande. Der Umstand aber, dass die reducirte Gleichung nur Zahlencoëfficienten als Factoren enthält, führt zu dem Satze:

Alle Gase und Flüssigkeiten verhalten sich bei solchen Temperaturen, Drucken und Volumina, welche gleiche Vielfache dieser Grössen im kritischen Zustande sind, gleich, oder:

Stimmen bei Substanzen zwei der reducirten Grössen überein, so muss auch die dritte reducirte Grösse für sie die nämliche sein.

Das ist das berühmte van der Waals'sche Gesetz der übereinstimmenden Zustände, keine der anderen bekannten Gleichungen führt zu demselben genau, weder die Clausius'sche noch eine der hier angegebenen. Da aber dieses so wunderschöne Gesetz, wie bemerkt, von so vielen Forschern als zutreffend betrachtet wird, ist es nöthig, zu untersuchen, inwieweit es in der That richtig ist und zu welchen entsprechenden Gleichungen andere Formeln führen. Das erstere kann zunächst durch eine unmittelbare Probe an der reducirten Gleichung selbst geschehen. Die Gleichung gilt für alle Zustände einer Substanz und ihre Zahlencoëfficienten sind absolut genau, sie muss also, wenn strenge Gültigkeit beansprucht wird, auch für den normalen Zustand, also den Druck einer Atmosphäre, die Temperatur 0° C. und das zugehörige Volumen bestehen. Rechnet man für Kohlen-

säure mit den Amagat'schen Werthen für die kritischen Daten, mit

$$\pi = \frac{1}{72{,}9}, \qquad \varphi = \frac{1}{0{,}00425}$$

aus der reducirten Zustandsgleichung die zugehörige Temperatur

$$\vartheta = 304{,}35\,\tau,$$

so ergiebt sich

$$\vartheta = 369{,}4$$

anstatt $\vartheta = 273$, also eine ganz unstatthafte Zahl. Sehr wenig besser wird die Uebereinstimmung, wenn man die hier angenommenen Mittelwerthe der kritischen Daten benutzt. Man erhält $\vartheta = 347{,}8$. Diese Probe, die doch wohl als eine Hauptprobe bezeichnet werden darf, liefert also ein für die Beurtheilung der van der Waals'schen reducirten Gleichung sehr ungünstiges Resultat. Das betrifft nur die Gleichung; wenn nun auch diese sich quantitativ nicht bewährt, so könnte der Satz von den übereinstimmenden Zuständen immer noch richtig sein. Das werden wir später prüfen. Wir untersuchen erst, zu welchen reducirten Formeln die anderen Zustandsgleichungen führen.

Für die Clausius'sche Gleichung in der ursprünglichen Form findet man nach einigen leichten Rechnungen

$$20) \quad \pi\varphi = R'\tau\left[\frac{\varphi}{\varphi - 1 + \frac{R'}{4}} - \frac{27}{8}\,\frac{\varphi}{\tau^2\left(\varphi - 1 + 3\,\frac{R'}{8}\right)^2}\right],$$

woselbst

$$R' = \frac{R\vartheta'}{p'v'}$$

ist. Sind die Angaben in der Tabelle auf S. 469 f. richtig und die Differenzen in den Zahlen der letzten Spalte real und nicht bloss durch Beobachtungsfehler verursacht, so kann R' keine für alle Substanzen gleiche Zahl sein, da es gleich $\frac{v_0'}{v'}$ ist. Nach unserer Theorie würde das annähernd der Fall sein, wenn k im kritischen Zustande bei allen Substanzen gleich ∞ oder einer so grossen Zahl gleich gesetzt werden dürfte, dass $\frac{7k-5}{4k}$ und $\frac{3k-5}{4k}$ sich nur wenig noch von $\frac{7}{4}$ bezw. $\frac{3}{4}$ unterscheiden.

Rechnen wir nach Clausius' Gleichung für Kohlensäure vom kritischen Zustande rückwärts zum normalen, so erhalten wir mit den obigen Werthen für π, φ und den Werthen für die kritischen Daten

$$p = 0{,}9991$$

statt 1, also eine ausgezeichnete Uebereinstimmung. ϑ fänden wir zu

$$\vartheta = 277$$

statt 273, was gleichfalls noch befriedigen kann. An sich scheint also die reducirte Gleichung nach Clausius brauchbar zu sein. Die Bedeutung einer allgemein gültigen Gleichung kommt ihr aber nicht zu, wie van der Waals selbst erkannt hat.

Nur noch die ursprüngliche Gleichung von Clausius lässt eine relativ einfache reducirte Zustandsgleichung ableiten, die aber auch schon nicht mehr nur Zahlencoëfficienten enthält. Nimmt man die Clausius'sche Gleichung in der ihr von Clausius selbst oder von anderen verliehenen Erweiterung, so gelangt man nicht mehr zu einfachen Ergebnissen. Die hier abgeleitete Zustandsgleichung aber führt zu einer brauchbaren reducirten Gleichung lediglich für solche Zustände, welche in unmittelbarer Nähe des kritischen Zustandes sich befinden. Eine vollständige reducirte Zustandsgleichung liefert hiernach nur die van der Waals'sche Theorie, aber freilich eine, welche den Thatsachen allgemein sicher nicht entspricht.

Van der Waals hat aus seiner Theorie noch einige Folgerungen gezogen, die das Gesetz der übereinstimmenden Zustände selbst betreffen und die wir noch zu betrachten haben. Das Verfahren, welches er eingeschlagen hat, entspricht dem S. 451 dargelegten.

Nach Satz 40) im Abschnitt 50 haben wir

$$p(v_1 - v_2) = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv,$$

oder reducirt:

$$21) \qquad \pi(\varphi_1 - \varphi_2) = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \pi\,d\varphi.$$

Stellt man mit Hülfe der reducirten Zustandsgleichung das π unter dem Integralzeichen als Function von φ und τ dar, so erhält man, wie S. 450, eine Gleichung:

$$\pi(\varphi_1 - \varphi_2) = f(\varphi_1, \varphi_2, \tau).$$

Indem man dann φ_1 und φ_2 durch zweimalige Anwendung der reducirten Zustandsgleichung eliminirt, resultirt zuletzt eine Gleichung $\pi = F_1(\tau)$, die reducirte Gleichung der Spannungscurve. Nun soll die reducirte Zustandsgleichung für alle Substanzen die nämliche sein, also sind auch die Functionen f und F für alle Substanzen die nämlichen und hätten nur Zahlencoëfficienten zu enthalten. Aehnlich haben wir durch Elimination von τ einmal aus der reducirten Zustandsgleichung für φ_1, das andere Mal aus der für φ_2 die Gleichungen

$$\varphi_1 = G_1(\pi), \quad \varphi_2 = G_2(\pi).$$

Das sind die Gleichungen der Aeste der Grenzcurve (S. 436), und auch in ihnen sind G_1 und G_2 für alle Substanzen gleiche Functionen mit

nur Zahlencoëfficienten. Hiernach ergäben sich die folgenden, von van der Waals aufgestellten Theoreme:

1. Ist für verschiedene gesättigte Dämpfe die absolute Temperatur der nämliche Theil der kritischen Temperatur, so ist auch die Spannung der nämliche Theil des kritischen Druckes.

2. Ist für verschiedene gesättigte Dämpfe und Flüssigkeiten die absolute Temperatur der nämliche Theil der kritischen Temperatur, so ist auch das specifische Volumen des Dampfes wie der Flüssigkeit der nämliche Theil des kritischen specifischen Volumens.

3. Die Grenzcurven der verschiedenen Körper, in der Weise gezeichnet, dass ihre Culminationspunkte zusammenfallen, fallen vollständig zusammen.

4. Die molekulare latente Wärme, dividirt durch die absolute kritische Temperatur, ist für alle Körper ein und dieselbe Function der reducirten Temperatur.

Wir können noch hinzufügen:

5. Die Isothermen für gleiche reducirte Temperaturen, gezeichnet mit reducirtem Druck und reducirter Temperatur als Coordinaten, fallen für alle Körper zusammen.

Den letzten Satz glaubt Amagat für mehrere Substanzen, als der Erfahrung entsprechend, bezeichnen zu sollen.

Herr Sydney Young hat besonders die beiden ersten Sätze einer eingehenden Prüfung durch die Erfahrung unterzogen[1]). In sorgfältig ausgearbeiteten Tabellen hat er 12 Stoffe, nämlich Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Zinnchlorid, Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol, Essigsäure mit einander verglichen, indem er zu gleichen reducirten Drucken, Temperaturen u. s. f. die entsprechenden reducirten Temperaturen, Volumina u. s. f. der genannten Stoffe neben einander stellte. Das Resultat ist, dass die van der Waals'schen Sätze nur in einer beschränkten Zahl von Fällen richtig sein können, dass sie aber unter Umständen zu vollständig unrichtigen Ergebnissen führen. Der Beweis scheint mir aus S. Young's Zusammenstellungen mit genügender Nothwendigkeit zu folgen. Wenn nun auch die Sätze von den übereinstimmenden Zuständen allgemein nicht gelten, so hat man doch den Eindruck, als ob sie immer für Gruppen von Substanzen zutreffen, und zwar für Gruppen, innerhalb deren das ideale kritische Volumen zu dem wirklichen für alle Substanzen in dem gleichen Verhältnisse steht, worauf auch Herr S. Young hinzudeuten scheint. Clausius' Gleichung sagt dieses voraus. Nach unserer Theorie würde das bedeuten, dass die Sub-

[1]) Physikalische Revue, Bd. 1, S. 385 ff.

stanzen gleiches k und gleiche Functionen F haben müssen. Eine solche Gruppe bilden nach Herrn S. Young die vier Benzolhalogene, in der That haben alle diese nach der Tafel auf S. 470 fast genau gleiches $\frac{v_0'}{v'}$. Ebenso sollen die Alkohole unter sich und von der Essigsäure weniger abweichen als von den vorgenannten Benzolhalogenen; wirklich bilden sie unter sich eine Gruppe mit grösserem $\frac{v_0'}{v'}$. Indessen ist das noch alles sehr unsicher. Darin nur bestärkt es, dass in der That die Verhältnisszahl $\frac{v_0'}{v'}$ nicht für alle Stoffe genau gleich gross ist.

Der van der Waals'sche Satz unter 4) über die molekulare latente Wärme erinnert daran, dass auch unsere Theorie eine Gleichung für diese Wärme ergeben hat, die nunmehr einer Discussion unterzogen werden kann. In unseren jetzigen Bezeichnungen war die Gleichung:

$$22_1) \qquad Jr = (R_1^* - R_2^*)\vartheta + \left[R_1 b_1 \left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - R_2 b_2 \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right] + U_{i1}^{(0)} - U_{i2}^{(0)},$$

woselbst R_1^*, R_2^*; R_1, R_2 die Werthe der Constanten R^*, R für den Dampf bezw. die Flüssigkeit bedeuten und ähnlich k_1, k_2; b_1, b_2; $U_{i1}^{(0)}$, $U_{i2}^{(0)}$ sich auf die betreffenden Grössen für Dampf und Flüssigkeit beziehen.

Gehen wir nun von Zustandsgleichungen der hier gewählten Form aus, so müssen, wenn Flüssigkeit und Dampf nicht bloss im kritischen Zustande, sondern überhaupt in der molekularen Constitution übereinstimmen, R_1, R_2 und ebenso b_1, b_2 mit einander übereinstimmen. Dagegen können und werden R_1^* und R_2^* von einander durchaus verschieden sein. Dieses erhellt daraus, dass ja selbst bei idealen Gasen die bezeichneten Grössen als proportional der specifischen Wärme bei constantem Druck mit der Temperatur variabel sind (S. 190 f.). Setzen wir

$$23) \qquad U_{i1}^{(0)} - U_{i2}^{(0)} = A, \quad R_1^* - R_2^* = B,$$

so wird

$$22_2) \qquad Jr = A + B\vartheta + Rb\left[\left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right],$$

oder nach 9_1)

$$22_3) \qquad Jr = A + B\vartheta + \frac{2(4k')^2}{5(k'-3)(3k'-5)}(7p'v' - 2R\vartheta')\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{7k'-5}{4k'}}\left[\left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right]$$

und für $k' = \infty$

$$22_4) \qquad Jr = A + B\vartheta + \frac{32}{15}(7p'v' - 2R\vartheta')\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{7}{4}}\left[\left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right].$$

Das dritte Glied rechter Hand ist im Allgemeinen sehr klein. Für Wasser z. B. beträgt es bei 0^0 etwa 0,1 Calorie, eine Grösse, die in Ansehung der bei Bestimmung der Verdampfungswärme möglichen Beobachtungsfehler kaum in Betracht kommt. Zugleich freilich müssen wir folgern, dass r fast genau durch eine lineare Formel nach der absoluten Temperatur darzustellen sein müsse. Regnault, der doch den Werth seiner Beobachtungen am besten musste beurtheilen können, hat auch in der That eine solche Darstellung für ausreichend erachtet. Späteren Forschern jedoch schien diese nicht zu genügen. Da Regnault nicht die reine Verdampfungswärme bestimmt hat, sondern diese zusammen mit der Wärme, welche zur Erwärmung des Wassers erforderlich ist, so muss man die letztere von Regnault's Beobachtungszahlen abziehen. Diese nun hängt von der specifischen Wärme des Wassers ab, in Bezug auf letztere aber sind die Forscher trotz aller Bemühungen noch nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen gelangt; und so lange für diese Grösse so differente Angaben vorliegen, wie die von Jamin und Amaury einerseits und von Velten andererseits, ist es ganz unmöglich, zur Klarheit zu kommen[1]). Indessen darf auch nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Grösse R nicht als Constante in Anspruch genommen werden kann, woraus folgt, dass die Darstellung von r doch eigentlich keine lineare Function ergiebt, selbst wenn man nur die beiden ersten Glieder beibehält.

Da im kritischen Zustande $r = 0$ ist, und die auf $A + B\vartheta$ folgenden Glieder sich aufheben, so hätten wir, wenn der Werth von B in diesem Zustande mit B' bezeichnet wird:

$$A + B'\vartheta' = 0.$$

Gehen wir nun hinsichtlich der Berechnung der inneren Energie für die Flüssigkeit und für ihren Dampf vom kritischen Zustande aus und nehmen an, wozu wir berechtigt sind, dass in diesem Zustande beide Substanzen gleiche innere Energie haben, so wäre $A = 0$, also müsste auch $B' = v$ sein. Das heisst, in diesem Zustande ist $R_1^* = R_2^*$, wie zu erwarten steht, und es ist überhaupt

$$22_5) \qquad Jr = B\vartheta' + C\left[\left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right],$$

woselbst

[1]) Man sehe die gründliche und mühselige Auseinandersetzung bei Wüllner l. c. S. 486 bis 506.

$$C = \frac{32}{15}\left(\frac{\vartheta'}{v'}\right)^{-\frac{7}{4}}(7p'v' - 2R\vartheta')$$

zu setzen ist.

Dividiren wir jetzt durch ϑ, so hätten wir

$$22_6) \qquad \frac{Jr}{\vartheta} = B\tau + C\frac{1}{\vartheta}\left[\left(\frac{\vartheta}{v_1}\right)^{\frac{7k_1-5}{4k_1}} - \left(\frac{\vartheta}{v_2}\right)^{\frac{7k_2-5}{4k_2}}\right].$$

Nun ist das zweite Glied rechter Hand relativ klein, also können wir mit grosser Annäherung setzen:

$$22_7) \qquad \frac{Jr}{\vartheta} = B\tau.$$

Das rechtfertigt nahezu den unter 4) angeführten Satz von van der Waals, denn B muss als Differenz der Grössen R_1^*, R_2^* umgekehrt proportional dem Molekulargewichte sein, und setzen wir

$$B = \frac{\overline{B}}{m},$$

so wäre

$$22_8) \qquad \frac{Jrm}{\vartheta} = \overline{B}\tau.$$

Ist nun auch der früher (S. 456) dargelegte Satz von Trouton richtig, wonach bei der Verdampfung unter normalem Atmosphärendruck und wohl auch bei Drucken, die diesem benachbart sind, $\frac{Jrm}{\vartheta}$ für alle Substanzen eine Constante sein soll, so würde für diese Verhältnisse wenigstens $\overline{B}\tau$ für alle Substanzen denselben Werth haben, also $\overline{B}$ umgekehrt proportional der reducirten Temperatur sein, und wir hätten hiernach überhaupt für diese Verhältnisse

$$R_1^* = \frac{1}{m}\frac{\overline{P}_1}{\tau}, \quad R_2^* = \frac{1}{m}\frac{\overline{P}_2}{\tau},$$

woselbst $\overline{P}$ von der Temperatur unabhängig und so geartet wäre, dass $\overline{P}_1 - \overline{P}_2$ für alle Substanzen denselben Werth besässe.

Die weitere Prüfung der hier abgeleiteten Zustandsgleichung kann wesentlich nur qualitativ sein, da zu den numerischen Rechnungen die erforderlichen Daten fehlen oder keine hinreichende Sicherheit haben. Zu wie verschiedenen Werthen man auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials gelangt, kann an dem Beispiele der Kohlensäure gezeigt werden. Setzt man $k' = \infty$ und nimmt für die kritischen Daten die aus allen vorhandenen Beobachtungen abgeleiteten Mittelwerthe

$$p' = 74 \text{ Atm.}, \quad \vartheta' = 304{,}20, \quad v' = 0{,}00445,$$

so erhält man, indem noch $R = \frac{\overline{R}}{m}$ und das Volumen der Kohlensäure unter normalen Verhältnissen gleich 505 ccm angesetzt wird, in absoluten Einheiten aus den Gleichungen 8_2) bis 10_2):

$$F_2' v'^{-\frac{4}{3}} = -5485 \times 10^5, \quad F_2' v'^{-\frac{1}{3}} = -12327 \times 10^5,$$

$$F_2' = -16146 \times 10^5, \quad \frac{F_1' + F_2' v'^{-\frac{1}{3}}}{v'} = 4756{,}2 \times 10^5,$$

$$F_1' + F_2' v'^{-\frac{1}{3}} = 10688 \times 10^5, \quad F_1' = 23015 \times 10^5,$$

$$Rb \left(\frac{\vartheta}{v'}\right)^{\frac{7}{4}} = 333 \times 10^5, \quad Rb = 13224.$$

Hätten wir dagegen die kritischen Daten allein nach Amagat's Ermittelungen angesetzt ($p' = 72{,}9$ Atm., $\vartheta' = 304{,}35$, $v' = 0{,}00426$), so wäre $F_2' v'^{-\frac{4}{3}}$ wiederum negativ, aber fast doppelt so gross wie der obige Werth herausgekommen und Rb wäre negativ geworden, was unzulässig ist. Wären andererseits die kritischen Daten nach Andrews eingesetzt worden ($p' = 75$, $\vartheta' = 304$, $v' = 0{,}0066$), so wäre $F_2' v'^{-\frac{4}{3}}$ positiv geworden, statt wie bisher negativ, Rb wäre sehr gross und auch positiv u. s. f. Dazu kommt noch die Ungewissheit über die Grösse k selbst im kritischen Zustande, geschweige denn in allen anderen Zuständen ausser bei niedrigen Drucken, woselbst eine Untersuchung wiederum bedeutungslos ist. Kurz, es ist im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft ein vergebliches Bemühen, quantitative Entscheidungen herbeiführen zu wollen. Auch für die Clausius'sche Gleichung kann man die abweichendsten Zahlenwerthe für die Constanten erlangen, je nach den zu Grunde gelegten Beobachtungen.

Rechnet man die Zustandsgleichung für normale Verhältnisse der Kohlensäure, also für

$$p = 1 \text{ Atm.}, \quad \vartheta = 273, \quad v = 505, \quad k = 1{,}3,$$

und setzt für Rb den vorhin angegebenen Werth an, so resultirt

$$log\,(p\,v) = 8{,}70899, \quad log\,(R\,\vartheta) = 8{,}71121,$$

$$log \left[Rb \left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{4{,}1}{5{,}2}} \right] = 3{,}91073,$$

woraus folgt:

$$pv = 511667000,\ R\vartheta = 51428900,\ Rb\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} = 8142,$$

$$\frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v} = 2630142,\ F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}} = 13282 \times 10^5.$$

pv und $R\vartheta$ sind hier selbstverständlich die Hauptglieder, das nächstgrösste $\frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}}{v}$ ist nur etwa $\frac{1}{200}$ davon, das geringste wenig mehr als $\frac{1}{6000}$. Im kritischen Zustande überwiegt das Glied $\frac{F_1' + F_2' v^{-\frac{1}{3}}}{v'}$ mit 4756×10^5 dasjenige $p'v'$ mit nur 1592×10^5 um das Dreifache, und bleibt gegen das $R\vartheta'$ mit 5731×10^5 nur wenig zurück. Auch das Glied $Rb\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k'-5}{4k'}}$ hat an Bedeutung gewonnen, es ist fast $\frac{1}{5}$ von $p'v'$. Noch mache ich darauf aufmerksam, dass $F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}$ im Normalzustande von derselben Grössenordnung ist wie im kritischen; das entspricht der van der Waals'schen und Clausius'schen Gleichung.

Die Rechnung ist nur für ein Gas geführt, für Kohlensäure. Man kann sich aber auch sonst des Eindruckes nicht erwehren, als ob überhaupt das vom Stossvirial herrührende Glied die unbedeutendste Rolle spielt und fast nur in der Nähe des kritischen Zustandes, bezw. bei sehr grossen Drucken, zu berücksichtigen ist. Dagegen darf das von den inneren Kräften herrührende Glied nur in hohen Temperaturen und niedrigen Drucken fortgelassen werden. Wie sich die Sache für ganz niedrige Drucke, im sogenannten Vacuum, verhält, ist leider noch völlig ungewiss.

Ueber die Art der Functionen F_1, F_2 können wir auf diesem Wege keine Klarheit gewinnen. Im Allgemeinen wird man sie als von ϑ linear abhängig ansehen dürfen. Für das Folgende kommt das auch nicht in Betracht.

Von den in unserer Zustandsgleichung vertretenen Grössen ist Rb positiv. Die Grösse $F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}}$ wird positiv sein, wenn zwischen den Molekeln anziehende Wirkungen bestehen, negativ im entgegengesetzten Falle. Wenn wir also nicht präjudiciren wollen, so sagen wir, dass diese Grösse bei Flüssigkeiten positiv ist, bei Gasen positiv sein kann, aber auch negativ. Clausius' Zustandsgleichung in der

Erweiterung nach Clausius selbst oder nach Battelli erfordert in der That einen Durchgang der entsprechenden Grösse von positiven Werthen für niedrige Temperaturen durch Null zu negativen. Dieses ist für Kohlensäure, Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff sicher. Die betreffenden Uebergangstemperaturen liegen sehr hoch, viel höher als die kritischen Temperaturen, so nach Clausius für Kohlensäure bei etwa 730° C., für Aether und Schwefelkohlenstoff nach Battelli gar bei mehr als 10000° C. Aber das Wesentliche ist, dass eine solche Uebergangstemperatur vorhanden ist, oberhalb deren die Anziehungen der Molekeln sich in Abstossungen verwandeln. Unwillkürlich denkt man dabei an Maxwell's Gastheorie, die ja die Annahme einer Abstossung der Molekeln zur Grundlage hat. Nach Clausius und Battelli würde diese Temperatur für alle Drucke in gleicher Höhe liegen, nach der hier angegebenen Gleichung wäre sie von dem Drucke abhängig.

Nun haben wir

$$pv - R\vartheta = Rb\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{7k-5}{4k}} - \frac{F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{8}}}{v}.$$

So lange das zweite Glied rechts vom Gleichheitszeichen positiv ist, kann $pv - R\vartheta$ positiv oder negativ sein. Sobald jedoch die Uebergangstemperatur überschritten ist, muss jedenfalls $pv - R\vartheta > v$ sein. Also:

Für alle Gase besteht bei unveränderter Dichte eine Temperatur, oberhalb deren die molekulare Anziehung in Abstossung übergeht. Demnach besteht auch eine Temperatur, oberhalb deren das Product pv jedenfalls grösser ist, als es im idealen Zustande des Gases unter gleichen Umständen wäre. Diese Temperatur ist abhängig von der Dichte.

Gehen wir somit bei bestimmter Dichte von einer Temperatur aus, für welche $pv < R\vartheta$ ist, und steigen zu höheren Temperaturen auf, so muss $pv - R\vartheta$ immer kleiner werden, zuletzt wird es Null und bei noch höheren Temperaturen positiv. Für Wasserstoff scheint die Uebergangstemperatur bei nicht zu hohen Drucken sogar unter 0° C. zu liegen. Dass bei anderen Gasen der bezeichnete Gang der Grösse $pv - R\vartheta$ wirklich stattfindet, davon kann man sich aus den Untersuchungen Amagat's überzeugen. Als Beispiel führe ich folgende aus seinen Angaben für Kohlensäure berechnete Zahlenreihe an. Es ist bei einer constant bleibenden Dichte, welche die bei normalen Verhältnissen um das 100fache übersteigt,

in den Temperaturen						
0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$pv - R\vartheta$						
—0,656,	—0,593,	—0,510,	—0,482,	—0,461,	—0,438,	—0,418,

in den Temperaturen

70°	80°	90°	100°	137°	198°	258°
			$pv - R\vartheta$			
— 0,398,	— 0,380,	— 0,363,	— 0,343,	— 0,287,	— 0,190,	— 0,135.

Die Versuche brechen bei 258° C. ab. Aber der Gang der Zahlen lässt deutlich erkennen, dass zuletzt für Kohlensäure $pv - R\vartheta$ positiv wird. Ja, die Temperatur, für welche dieses eintritt, liegt anscheinend nicht einmal sehr hoch, etwa bei 500° C., oder noch niedriger. Ferner tritt nach diesen Amagat'schen Versuchen der Uebergang um so früher ein, je geringer die Dichte ist. Gehen wir ferner von einer Dichte und Temperatur aus, für welche $pv - R\vartheta$ bereits positiv ist, so muss diese Grösse bei unverändert bleibender Dichte mit wachsender Temperatur ständig grösser werden. Auch hier kann ich Bestätigung aus Amagat's Versuchen vorführen. So ist $pv - R\vartheta$ für Wasserstoff in den Temperaturen 0°, 16°, 100°, 200° bei den Dichten $0{,}01069^{-1}$ bezw. $0{,}002713^{-1}$:

0,069, 0,076, 0,101, 0,126,
0,356, 0,381, 0,503, 0,637,

und für Luft bei den nämlichen Temperaturen und der Dichte $0{,}002837^{-1}$:

0,277, 0,424, 0,601, 1,083;

alle Zahlen wachsen mit wachsender Temperatur. Nehmen wir für unsere Functionen, entsprechend früheren Auseinandersetzungen (S. 373), lineare Abhängigkeit von der Temperatur an, so wäre

$$F_1 + F_2 v^{-\frac{1}{3}} = A_1 + A_2 v^{-\frac{1}{3}} - \left(B_1 + B_2 v^{-\frac{1}{3}}\right)\vartheta,$$

also die Temperatur, für welche die molecularen Anziehungen gerade verschwinden, um in Abstossungen überzugehen ($pv - R\vartheta$ wechselt selbstverständlich früher das Zeichen):

$$\vartheta = \frac{A_1 + A_2 v^{-\frac{1}{3}}}{B_1 + B_2 v^{-\frac{1}{3}}}.$$

Ob hiernach ϑ mit wachsender Verdichtung zunimmt oder abnimmt, hängt von dem Zeichen von $A_2 B_1 - A_1 B_2$ ab, worüber ich aber nichts auszusagen weiss.

Der absolute Spannungscoëfficient ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{R}{v} + \frac{Rb}{v^2}\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}\left(\frac{7k-5}{4k} + \frac{5}{4k^2}\frac{\partial k}{\partial \vartheta}\vartheta \log\frac{\vartheta}{v}\right) - \frac{\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta} + \frac{\partial F_2}{\partial \vartheta} v^{-\frac{1}{3}}}{v^2}.$$

$\frac{\partial F_1}{\partial \vartheta}$ und $\frac{\partial F_2}{\partial \vartheta}$ würden überhaupt constant sein, wenn man für F_1 und F_2 lineare Functionen der Temperatur ansetzen dürfte, wogegen die Erfahrung nicht streitet. Sehen wir daher zunächst v als constant an, so hängt die Veränderlichkeit des absoluten Spannungscoëfficienten von dem mit $\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}$ multiplicirten Gliede ab. $\frac{7k-5}{4k}$ ist stets positiv, $\frac{\partial k}{\partial \vartheta}$ wohl ausnahmslos negativ, aber da dieser Differentialquotient an sich nur klein ist, spielt das Glied

$$\frac{5}{4k^2}\,\vartheta\,\frac{\partial k}{\partial \vartheta}\,log\,\frac{\vartheta}{v}$$

im Allgemeinen eine nur geringe Rolle, so dass

$$\frac{7k-5}{4k}+\frac{5}{4k^2}\,\vartheta\,\frac{\partial k}{\partial \vartheta}\,log\,\frac{\vartheta}{v}$$

wesentlich positiv ist. Wenn zugleich $k<\frac{5}{3}$ ist, was zum Theil der Fall sein wird, so nimmt $\left(\frac{\vartheta}{v}\right)^{\frac{3k-5}{4k}}$ mit wachsender Temperatur bei constantem Volumen ständig ab, und demnach wird bei gleichbleibender Dichte der absolute Spannungscoëfficient mit wachsender Temperatur stetig kleiner. Das ist nach Amagat's Versuchen beispielsweise bei Kohlensäure für höhere Temperaturen und nicht zu grosse Dichten (für welche dann $k>\frac{5}{3}$ sein könnte) der Fall. Ist $k>\frac{5}{3}$, so kann $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ mit wachsender Temperatur immer noch abnehmen, wenn etwa die Abnahme von $\frac{3k-5}{4k}$ und von $\frac{7k-5}{4k}$ das Anwachsen der Temperatur übertrifft, oder es kann zunehmen. Die Formel lässt beides zu, und die Erfahrungen, so weit sie bisher vorliegen, widersprechen dem nicht. Man sieht dieses am besten aus den nachfolgenden Zahlen Amagat's für Aethylen, denen die für Kohlensäure meist congruent sind (s. Tabelle a. f. S.).

Bei niedrigeren Dichten gehen die Zahlen in den Horizontalreihen zwar hin und her, aber im Ganzen verringern sie sich doch. Bei den höheren Dichten dagegen ist eine Verringerung mit Sicherheit nicht zu behaupten, die Zahlen in der letzten Reihe scheinen sogar für eine Zunahme zu sprechen. Ueberhaupt ist die Veränderlichkeit des absoluten Spannungscoëfficienten mit der Temperatur nur gering, wie auch aus der Formel folgt, da rechts nur kleine veränderliche Grössen stehen.